REAKTIONEN DES STICKSTOFF-TRIJODIDS MIT ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

JÜRGEN FENNER
aus Berlin

1970

REAKTIONEN DES STICKSTOFF-TRIJODIDS MIT ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

JÜRGEN FENNER
aus Berlin

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Jander

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Gnichtel

Tag der mündlichen Prüfung: 16. JUNI 1970

Tag der Promotion:

Druck: aku- Fotodruck, 86 Bamberg, Färbergasse 8 R

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1. Allgemeiner Teil 1

1.1. Einleitung 1

1.2. Bekannte Reaktionen von Stickstofftrijodid mit organischen Verbindungen 3

1.2.1. Jodierungsreaktionen 4

1.2.2. Dehydrierungsreaktionen 11

1.2.3. Addition von Monojodamin an ungesättigte Verbindungen 13

1.2.4. Weitere Umsetzungsversuche 15

1.3. Ergebnisse 17

1.3.1. Untersuchungen zur Klärung des Reaktionsablaufes bei den Umsetzungen von Malonsäurediäthylester mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak 17

1.3.1.1. Bisherige Ergebnisse 17

1.3.1.2. Umsetzungen von Dijodmalonsäurediamid mit flüssigem Ammoniak 19

1.3.1.3. Die Reaktion zwischen Malonsäurediamid und Stickstofftrijodid-3-Ammoniak 24

1.3.1.4. Umsetzungen von Malonsäurediäthylester mit ammoniumjodidhaltigem Stickstofftrijodid bei abgekürzter Reaktionszeit 24

1.3.1.5. Umsetzungen von Malonsäurediäthylester mit reinem Stickstofftrijodid bei abgekürzter Reaktionszeit 26

1.3.1.6. Umsetzung des Dibrommalonsäurediäthylesters mit flüssigem Ammoniak 30

1.3.1.7. Versuche zur Identifizierung einer weiteren, bei der Umsetzung von Malonsäurediäthylester angefallenen Substanz 34

1.3.1.8. Diskussion der Ergebnisse 37

1.3.2. Umsetzung von Diaminomalonsäurediamid mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak 39

1.3.3. Reaktionen des Acetessigsäureäthylesters 42

1.3.3.1. Reaktion mit flüssigem Ammoniak 42

1.3.3.2. Umsetzungen mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak 43

1.3.4. Umsetzungen von Derivaten der Phenylessigsäure mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak 47

1.3.4.1. Verhalten des Äthylesters gegenüber reinem flüssigen Ammoniak 47

1.3.4.2. Reaktion des Phenylessigsäureäthylesters mit der Stickstoff-Jod-Verbindung 47

1.3.4.3. Umsetzungen von Phenylessigsäuremethylester und Phenylacetamid mit dem Stickstofftrijodid 55

1.3.4.4. Diskussion der Ergebnisse 56

1.3.5. Umsetzungen von Phenol mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak 57

1.3.6. Umsetzungen von Cumarin mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak 60

2. Experimenteller Teil 69

2.1. Spezielle Apparaturen 69

2.1.1. Allgemeines 69

2.1.2. Das Reaktionsgefäß 70

2.1.3. Sonstige Geräte 70

2.2. Versuchsbeschreibungen 70

2.2.1. Verwendete Substanzen 70

2.2.2. Herstellung des Malonsäurediamids und seiner Derivate 71

2.2.3. Herstellung von Vergleichssubstanzen 75

2.2.4. Darstellung des
Stickstofftrijodid-3-Ammoniaks 75
2.2.5. Experimente 76
2.2.5.1. Umsetzungen mit reinem flüssigen Ammoniak . . 77
2.2.5.2. Umsetzungen mit
Stickstofftrijodid-3-Ammoniak 77
2.3. Elementaranalytische Untersuchungen 81
3. Zusammenfassung 83
4. Literaturverzeichnis 86

1. ALLGEMEINER TEIL

1.1. Einleitung

Beim Aufkondensieren von Ammoniak auf elementares Jod bildet sich neben Ammoniumjodid das Stickstofftrijodid-3-Ammoniak nach der folgenden Bruttogleichung (25):

$$3\ J_2 \ + \ 7\ NH_3 \rightleftharpoons NJ_3 \cdot 3\ NH_3 \ + \ 3\ NH_4J \qquad (I)$$

Die Verbindung ist in flüssigem Ammoniak nur wenig löslich und fällt als olivgrüner, feinkristalliner Niederschlag an. Da diese Verbindung als Festsubstanz unter Ammoniakatmosphäre bis zu einer Temperatur von etwa -25°C herauf stabil ist, in Kontakt mit flüssigem Ammoniak jedoch selbst bei -75°C eine langsame Zersetzung stattfindet, müssen in der Ammoniaklösung noch eine oder mehrere weitere Stickstoff-Jod-Verbindungen zugegen sein, die mit dem Stickstofftrijodid-3-Ammoniak im Gleichgewicht stehen. Es ist anzunehmen, daß in sehr verdünnten Auflösungen des Stickstofftrijodid-3-Ammoniaks in flüssigem Ammoniak Monojodamin vorliegt, wie es analog zur Bildung von Monomethyldijodamin oder Dimethylmonojodamin aus Stickstofftrijodid-Ammoniakaddukten und überschüssigem Methylamin oder Dimethylamin kommt (37).

Das Monojodamin stellt sicherlich auch die erste Stufe der Jodierung des Ammoniaks durch Jod, also eine Zwischenstufe bei der Bildung des Stickstofftrijodids dar. Für wäßrige Ammoniaklösungen, also bei der Bildung des Monoammins des Stickstofftrijodids, konnte dies durch Gleichgewichtsmessungen gezeigt werden. Die Gleichgewichtskonstante der Mono-

jodaminbildung (Gleichung II) wurde bei Raumtemperatur zu

$$K = \frac{[NH_2J][NH_4^+][J^-]}{[J_2][NH_3]^2} = 1{,}8$$

bestimmt (30).

$$2\ NH_3 + J_2 \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2NJ + J^- \qquad (II)$$

Da Reaktionsmischungen von Jod und flüssigem Ammoniak bei vielen Reaktionen, insbesondere mit organischen Reaktionspartnern (41), ähnlich wie wäßrige Lösungen von hypojodiger Säure reagieren, vermutete man, daß auch in diesen Mischungen das Ammonoanalogon der hypojodigen Säure, also das Monojodamin, vorliegt.

Aus diesen Gründen wurden etliche Reaktionen organischer Verbindungen mit Suspensionen des Stickstofftrijodids in flüssigem Ammoniak und in Wasser mit Monojodamin als Reaktionspartner gedeutet (wobei jedoch nicht übersehen werden darf, daß in wäßriger Lösung auch die hypojodige Säure als jodierendes Agens auftreten kann).

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, eine Übersicht über diese Reaktionen von Stickstofftrijodid mit organischen Verbindungen zu geben und weitere Umsetzungen dieser Art zu untersuchen. Für die eigenen Versuche soll eine Suspension des Triammins des Stickstofftrijodids in flüssigem Ammoniak verwendet werden. Auf Grund des Dargelegten ist anzunehmen, daß auch hierbei Monojodamin als Reaktionspartner auftritt.

1.2. Bekannte Reaktionen von Stickstofftrijodid mit organischen Verbindungen

Bei den Umsetzungen von Stickstofftrijodid mit organischen Verbindungen diente meistens flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel; nur vier Autorengruppen berichten über Umsetzungen in wäßriger oder alkoholisch-wäßriger Ammoniaklösung. Bei Verwendung von flüssigem Ammoniak wurde auch vielfach das Stickstofftrijodid, welches in diesem Lösungsmittel als Triammin vorliegt, nicht direkt eingesetzt, sondern es wurde Jod zu einer Lösung der entsprechenden organischen Verbindung in flüssigem Ammoniak gegeben. Es ist jedoch anzunehmen, daß auch hierbei Monojodamin als Reaktionspartner auftritt, da das Ammoniak schnell jodiert wird.

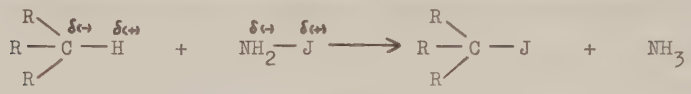
Bei den bisher bekannten Umsetzungen zeigt das Monojodamin die folgenden drei Arten von Primärreaktionen:

1.) Jodierungsreaktionen
2.) Dehydrierungsreaktionen
3.) Addition von Monojodamin an ungesättigte Verbindungen.

Auf diese Primärschritte scheint die Art des Lösungsmittels - flüssiges Ammoniak oder wäßrige Ammoniaklösung - keinen Einfluß zu haben. Vielfach schließt sich dann an die jeweilige Primärreaktion eine Ammonolyse oder eine weitere Umsetzung mit noch vorhandenem Monojodamin an.

1.2.1. Jodierungsreaktionen

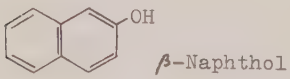
Jodierungen mit Stickstofftrijodid beobachtet man vor allem bei Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen. Es zeigt sich aber, daß insbesondere bei Verwendung von flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel oft keine jodierten, sondern aminierte Produkte entstehen. Auf Grund der positiven Polarisation des Jods im Monojodamin ist jedoch als Primärreaktion eine Jodierung der organischen Verbindung zu erwarten.



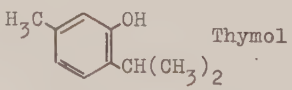
(III)

Durch nachfolgende Ammonolyse können sich dann in den Ammoniaklösungen die aminierten Produkte bilden.

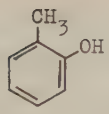
Schon 1888 versuchte WILLGERODT (58) Phenole mittels Jodstickstoff zu jodieren. Er erhielt aus alkoholisch-wäßrigen Kaliumphenolatlösungen und Stickstofftrijodid Trijodphenol und etwas p-Jodphenol; bei Verwendung von wäßrig-alkoholisch--ammoniakalischen Phenollösungen trat dagegen als Hauptprodukt o-Jodphenol auf, neben etwas p-Jodphenol, Trijodphenol und möglicherweise auch Dijodphenolen. Weiter erhielt er aus β-Naphtholkalium ein o-Jod-naphthol-(2) (offensichtlich das 1-Jod-naphthol-(2)), aus Thymol Monojodthymol (3-Hydroxy--4-isopropyl-6-jod-toluol), aus o-Kresol das Dijod-o-kresol und aus p-Kresol Mono- und Dijod-p-kresol.



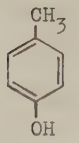
β-Naphthol



Thymol

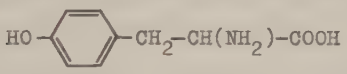


o-Kresol



p-Kresol

FELLMAN, WILEN und VAN DER WERF (17) berichten, daß sie Tyrosin mit Stickstofftrijodid am Ring durch Jod substituierten. Bei einem molaren Verhältnis von Jod zu Tyrosin wie 2 : 1 erhielten sie in nahezu quantitativer Ausbeute 3,5-Dijodtyrosin und bei einem molaren Verhältnis von 1 : 1 ein Gemisch von 3-Jodtyrosin und 3,5-Dijodtyrosin.



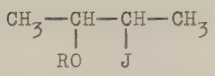
Tyrosin

Bei Versuchen, Alkohole bei Gegenwart von Säuren mit Stickstofftrijodid zur Reaktion zu bringen, entstanden nicht nur die entsprechenden Jodalkoholate, sondern auch die Jodcarboxylate (35).

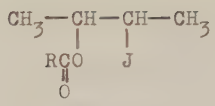
$$NJ_3 + 3\ ROH \longrightarrow 3\ ROJ + NH_3 \qquad (IV)$$

$$NJ_3 + 3\ RCOOH \longrightarrow 3\ RCOOJ + NH_3 \qquad (V)$$

Die Wirkung der Säuren beschränkt sich also nicht auf eine Neutralisation des bei der Reaktion entstehenden Ammoniaks. Bei der Verwendung von Mineralsäuren laufen analoge Reaktionen ab; so entsteht zum Beispiel aus Chlorwasserstoff Jodchlorid. Die entstehenden Jod-alkoholate und -carboxylate konnten durch Addition an olefinische Doppelbindungen - verwandt wurde das Buten-(2) - nachgewiesen werden. Es entstanden die entsprechenden jodierten Äther (VI) und Ester (VII).



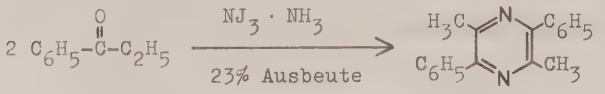
(VI)



(VII)

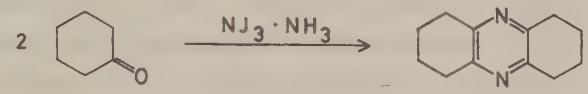
Verschiedene Autoren setzten Ketone mit Stickstofftrijodid um. So versuchten VAUGHN und NIEUWLAND (51) Aceton und Methyläthylketon mit der Stickstoff-Jod-Verbindung in flüssigem Ammoniak umzusetzen. Sie konnten jeweils nur Jodoform in geringer Ausbeute isolieren. Auch CHATTAWAY und BAXTER (4) liessen Methylketone mit Stickstofftrijodid reagieren. Als Lösungsmittel benutzten sie wäßrigen Ammoniak, konnten aber als Hauptprodukt auch nur jeweils Jodoform isolieren. Bei der Umsetzung von Acetophenon wollen die Verfasser außerdem - neben Benzoesäure und Benzamid - auch Trijodacetophenon nachgewiesen haben, welches sie allerdings nicht isolieren konnten. Bei der Einwirkung von Stickstofftrijodid auf Aceton konnten sie nur das Jodoform als Reaktionspartner ermitteln, Acetamid wurde nicht nachgewiesen.

Andere Ergebnisse bei Umsetzungen von Ketonen mit Stickstofftrijodid in wäßrig-ammoniakalischen Suspensionen erzielten FELLMAN, WILEN und VAN DER WERF (17). Sie konnten je nach Art des eingesetzten Ketons verschieden substituierte Pyrazine isolieren.



(VIII)

Auf diese Weise wurde aus 3-Pentanon das 2,5-Diäthyl-3,6-dimethylpyrazin, aus Propiophenon das 2,5-Dimethyl-3,6-diphenylpyrazin (Gleichung VIII) und aus Cyclohexanon das Octahydrophenazin (Gleichung IX) gewonnen.



(IX)

Gleichzeitig entstanden als Nebenprodukte die entsprechenden Dihydropyrazine. In geringer Ausbeute konnte bei der Umsetzung von Aceton das 2,5-Dimethylpyrazin isoliert werden. Genauere Aussagen über den Reaktionsablauf dieser Pyrazinbildungen können nicht gemacht werden. Es ist aber möglich, daß primär eine Jodierung des zur Ketogruppe α-ständigen Kohlenstoffatoms stattfindet. Durch Ammonolyse kann sich hieraus das entsprechende α-Aminoketon bilden, welches unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser zum Dihydropyrazin dimerisieren kann. (Die Dihydroverbindungen wurden auch als Nebenprodukte isoliert.) Es ist denkbar, daß die Dehydrierung zum entsprechenden Pyrazin durch überschüssiges Monojodamin erfolgt.

FELLMAN, WILEN und VAN DER WERF (17) fanden, daß Ketosäureester mit dem Stickstofftrijodid-1-Ammoniak reagieren: Aus Acetessigsäureäthylester entsteht neben etwas Trijodacetamid das Dijodacetamid; Brenztraubensäuremethylester liefert als Reaktionsprodukt lediglich Jodoform.

VAUGHN und NIEUWLAND (51) berichten auch über eine Reaktion des Acetessigsäureäthylesters mit Jod in flüssigem Ammoniak, sie beschreiben jedoch keinerlei Reaktionsprodukt.

Die selben Autoren setzten auch Malonsäurediäthylester mit Jod und flüssigem Ammoniak um (51). Sie stellten jedoch nur eine schnelle Reaktion fest, bei der ein rotes, viskoses Öl entsteht. Dieses ist in Wasser unlöslich und setzt beim Erhitzen Joddämpfe in Freiheit. Eigene Versuche (18) zeigten, daß die Reaktion des Malonsäurediäthylesters mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak recht unübersichtlich ist. Der Reaktionsverlauf ist stark vom Verhältnis des eingesetzten Esters zum vorhandenen aktiven Jod abhängig. Bei einem äquimolaren Ansatz von Malonsäurediäthylester und Monojodamin konnte nur etwas Diaminomalonsäurediamid isoliert werden. Bei Verwendung einer doppelten Jodmenge entstand neben dem Diaminomalonsäurediamid noch Jodoform. Auch bei einem molaren Verhältnis des Esters zum aktiven Jod wie 1 : 3 reagierte Stickstofftrijodid-3-Ammoniak vollständig, wenn auch nicht so rasch wie bei den Versuchen mit geringeren Jodmengen. Hierbei konnte neben den genannten beiden Reaktionsprodukten noch eine rote, kristalline Substanz isoliert werden, bei der es sich offensichtlich um Tetrajodmethan handelte. Außerdem entstand bei den Versuchen mit einem Jodüberschuß noch eine weitere Substanz, die jedoch nicht identifiziert werden konnte.

Über umfassende Untersuchungen der Reaktionen von Monojodamin mit Äthinen berichten VAUGHN und NIEUWLAND. Sie fanden, daß Acetylen beim Einleiten in ein Gemisch von Jod und flüssigem Ammoniak zum Dijodacetylen reagiert (51)(Gleichung X).

$$H\text{-}C\equiv C\text{-}H \quad + \quad 2\ NH_2J \longrightarrow J\text{-}C\equiv C\text{-}J \quad + \quad 2\ NH_3 \qquad (X)$$

Auch substituierte Acetylene können mit unterschiedlichen Ausbeuten jodiert werden. Es reagieren sowohl Alkyl-, wie auch Aryl- (und substituierte Aryl-) acetylene (52, 53, 54). So konnten die folgenden Verbindungen jodiert werden: Äthyl-, Butyl-, Amyl-, Heptyl-, Vinyl-, Methylvinyl-, Phenyl-, Tolyl-, Mesityl-, Xylyl-, p-Bromphenyl- sowie o, m und p-Chlorphenylacetylen. Es entstanden die entsprechenden Jodacetylene (Gleichung XI).

$$R\text{-}C\equiv C\text{-}H \quad + \quad NH_2J \longrightarrow R\text{-}C\equiv C\text{-}J \quad + \quad NH_3 \qquad (XI)$$

Es zeigte sich, daß Geschwindigkeit und Ausbeute der Jodierung von der Acidität des Wasserstoffatoms abhängen. So wurden Alkylacetylene langsamer und Aryl- und Vinylderivate schneller und quantitativer jodiert als Acetylen selbst. Außerdem zeigte sich, daß halogensubstituierte Aryläthine schneller reagieren als alkylsubstituierte (54). Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur brachte bei den Alkylacetylenen nur eine geringe Verbesserung des Reaktionsablaufes. Offensichtlich kam es in diesem Falle auch zu einer stärkeren Zersetzung des Stickstofftrijodids. Bessere Umsetzungsergebnisse wurden bei der Verwendung der Natrium-alkylacetylide erzielt (51, 52).

Wie STRAIN (20, 43) berichtet, entsteht aus Cyanwasserstoff bei der Einwirkung von Jod und flüssigem Ammoniak Cyanamid und daneben auch Guanidin. Eine primäre Jodierung mit anschließender Ammonolyse ist bei dieser Reaktion nicht auszuschließen.

Nach FRANKLIN (20) reagiert Methylamin unter analogen Bedin-

gungen zu Guanidin (Gleichung XII).

$$CH_3NH_2 + 3\,J_2 + 8\,NH_3 \longrightarrow HN{=}C(NH_2)_2 + 6\,NH_4J \quad \text{(XIIa)}$$

bzw.

$$CH_3NH_2 + 3\,NH_2J + 2\,NH_3 \longrightarrow HN{=}C(NH_2)_2 + 3\,NH_4J \quad \text{(XIIb)}$$

Auch hier könnte als Primärreaktion eine Jodierung formuliert werden, der sich aber neben der Ammonolyse auch eine Dehydrierungsreaktion anschließen müßte:

$$CH_3NH_2 + 2\,NH_2J \longrightarrow \left[J_2CH(NH_2)\right] + 2\,NH_3 \quad \text{(XIIIa)}$$

$$\left[J_2CH(NH_2)\right] + 4\,NH_3 \longrightarrow \left[HC(NH_2)_3\right] + 2\,NH_4J \quad \text{(XIIIb)}$$

$$\left[HC(NH_2)_3\right] + NH_2J \longrightarrow HN{=}C(NH_2)_2 + NH_4J \quad \text{(XIIIc)}$$

Ohne Gegenwart eines anderen Lösungsmittels werden Methylamin und Dimethylamin durch Stickstofftrijodid am Stickstoff jodiert (37). Es entstehen dabei Monomethyldijodamin und Dimethylmonojodamin.

Nach STRAIN (44, 47) reagieren Aldimine mit Jod in flüssigem Ammoniak zu den entsprechenden Amidinen. Auch hier wäre wieder eine Jodierung mit anschließender Ammonolyse denkbar:

$$R{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}H + NH_2J \longrightarrow \left[R{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}J\right] + NH_3 \quad \text{(XIVa)}$$

$$\left[R{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}J\right] + 2\,NH_3 \longrightarrow R{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}NH_2 + NH_4J \quad \text{(XIVb)}$$

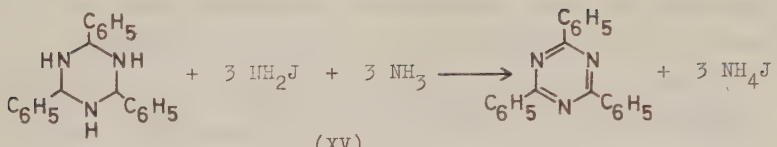
So entsteht aus Benzaldimin in 40%iger Ausbeute Benzamidin (44) und aus dem trimeren Acetaldimin (2,4,6-Trimethyl-hexahydro-1,3,5-triazin) das Acetamidin (47).

Auch die von MUSKAT (34) erwähnten Oxydationen von Kohlenhydraten, die freie Aldehyd- oder Ketogruppen enthalten, durch Jod in flüssigem Ammoniak können als Jodierungsreaktionen mit anschließender Ammonolyse angesehen werden. Aldosen werden nach seinem Bericht in die entsprechenden Carbonsäureamide überführt. Für eine derartige Reaktion gibt er jedoch kein Beispiel. Er nimmt an, daß primär die Amidine gebildet werden, die dann zu den entsprechenden Säureamiden hydrolysieren. Wahrscheinlicher wäre jedoch die erwähnte Jodierung der Aldehydgruppe mit anschließender Ammonolyse zum Säureamid. Über Ketosen sagt MUSKAT nur aus, daß sie oxydiert werden, aber auch hier führt er kein Beispiel an und berichtet auch nichts über erhaltene Reaktionsprodukte.

1.2.2. Dehydrierungsreaktionen

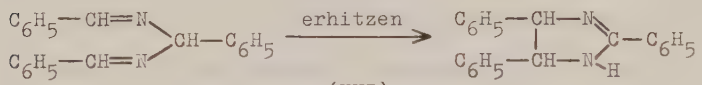
Über eine Vielzahl von Dehydrierungsreaktionen stickstoffhaltiger Verbindungen mit Monojodamin berichtet STRAIN. So entsteht zum Beispiel aus dem Benzaldimin neben dem Benzamidin (siehe Abschnitt 1.2.1.,Seite 10) auch etwas Benzonitril und zu 20% auch 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin. STRAIN stellt hierfür zwei Reaktionsabläufe zur Diskussion. Einmal könnte entstandenes Benzonitril trimerisiert sein, zum anderen könnte trimerisiertes Benzaldimin durch Monojodamin zum 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin dehydriert worden sein (Gleichung XV).
Beim Zutreffen des zweiten Reaktionsschemas wäre es verwunderlich, daß sich aus dem trimerisierten Acetaldimin (siehe Abschnitt 1.2.1., Seite 10) nicht das 2,4,6,-Trimethyl-

-1,3,5-triazin bildet.

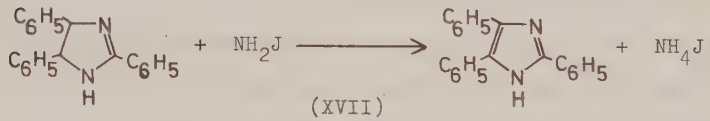


(XV)

Als weiteres beschreibt STRAIN (44), daß 2,4,5-Triphenyl-$-\Delta^2$-imidazolin (Amarin) - welches beim Erhitzen von Hydrobenzamid entsteht (Gleichung XVI) - durch eine Lösung von Jod in flüssigem Ammoniak zum entsprechenden Imidazolderivat oxydiert wird (Gleichung XVII).

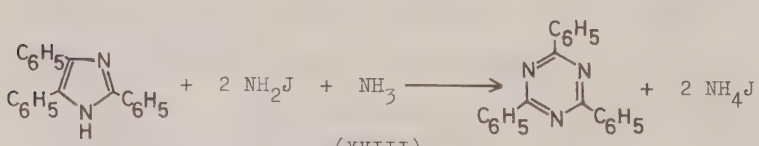


(XVI)



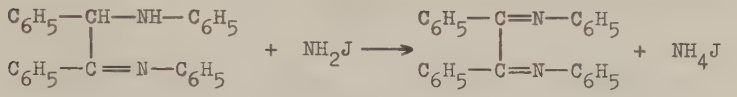
(XVII)

Das 2,4,5-Triphenylimidazol selbst reagiert mit Monojodamin unter Ringerweiterung zum 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin (44) (Gleichung XVIII), welches auch bei der Umsetzung von Benzaldimin erhalten wurde.



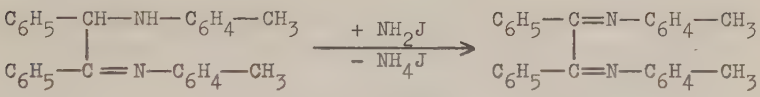
(XVIII)

In einer weiteren Arbeit (46) setzte STRAIN das 1,2-Diphe=nyl-1-N-phenylimino-2-N-phenylamino-äthan mit Jod in flüs=sigem Ammoniak um. Unter Dehydrierung entstand dabei das Benzil-dianil (Gleichung XIX).



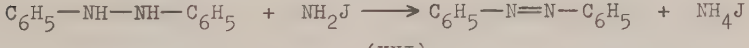
(XIX)

Das entsprechende p-Toluidinderivat reagiert analog (Glei=chung XX).



(XX)

SCHURMAN und FERNELIUS (39) berichten über Dehydration von Hydrazobenzol und p-Hydrazotoluol zu den entsprechenden Azoverbindungen in flüssigem Ammoniak durch Zugabe von ele=mentarem Jod (Gleichung XXI).

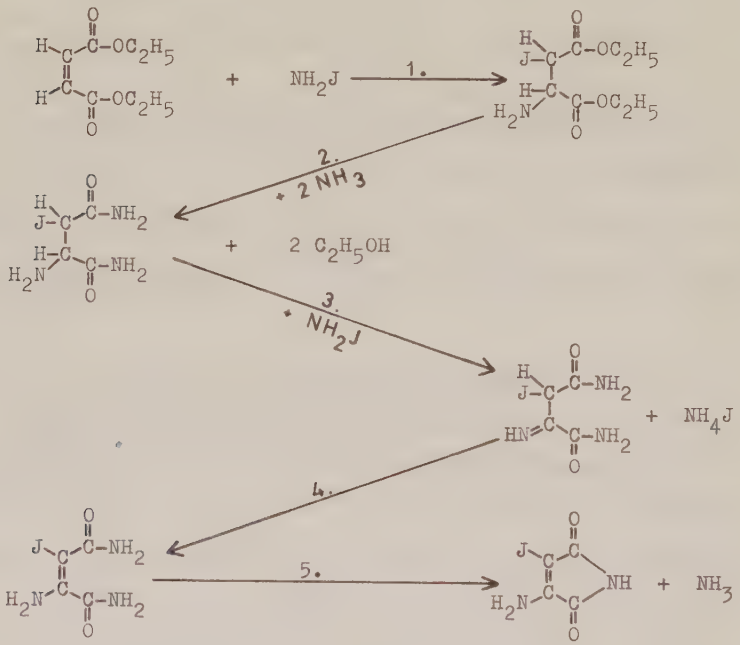


(XXI)

1.2.3. Addition von Monojodamin an ungesättigte Verbindungen

In einer neueren Untersuchung setzte ENGELHARDT (15, 16) den Maleinsäurediäthylester mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak um. Als Reaktionsprodukt konnte er dabei das α-Amino-α'-jod-maleinimid isolieren. Hierbei kam es also neben der Imidbildung gleichzeitig zu einer Jodierung und zu einer Aminierung. Als ersten Reaktionsschritt nahm

ENGELHARDT eine Addition des Monojodamins an die Doppelbin= dung des Moleküls an. Diesem Schritt sollte dann die Säure= amidbildung, eine Dehydrierung unter Wiederherstellung der Kohlenstoffdoppelbindung und schließlich die Imidbildung durch Ammoniakabspaltung folgen (15):



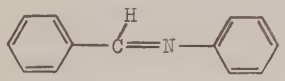
(XXII)

In eigenen früheren Versuchen (18) konnte bei der Reaktion des Fumarsäurediäthylesters - also der trans-Form des Äthen= dicarbonsäureesters - mit einer Suspension von Stickstoff= trijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak nur das Fumarsäu= rediamid isoliert werden. Dieses Ergebnis war nach dem Reak= tionsschema für die Umsetzung des Maleinesters zu erwarten:

Eine Addition von Monojodamin an die Doppelbindung als erster Reaktionsschritt ist nur bei einer cis-Konfiguration der Olefinbindung möglich. ENGELHARDT versuchte auch Cyclohexen mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak umzusetzen (15). Dies scheiterte jedoch offensichtlich an der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung in flüssigem Ammoniak. Bei Versuchen, die Reaktion bei Raumtemperatur im Autoklaven durchzuführen, entstanden nur jodhaltige Verharzungsprodukte.

1.2.4. Weitere Umsetzungsversuche

Bei weiteren Umsetzungsversuchen wurden entweder keine Reaktionsprodukte isoliert oder es kam zu keiner Umsetzung der Reaktionspartner. So berichten VAUGHN und NIEUWLAND (51), daß Mono- und Dibutylamin mit Jod in flüssigem Ammoniak reagieren, sie beschreiben jedoch keinerlei Reaktionsprodukte. STRAIN (45) setzte Benzalanilin um.



Benzalanilin

Er isolierte geringe Mengen einer Substanz, bei der es sich offensichtlich um Benzonitril handelte, und glaubte den Geruch von Phenylisonitril wahrzunehmen. Das von ihm erwartete Benzamidin (bzw. Phenylbenzamidin) konnte er nicht nachweisen.

Hexamethylentetramin (47), Benzol, Äthylen, Trimethyläthylen, Propylen, Pentan und Triphenylmethan reagieren nicht mit Jod bzw. Stickstofftrijodid oder Monojodamin in flüssigem Ammoniak (51).

FELLMAN, WILEN und VAN DER WERF (17) berichten, daß Benzol, Naphthalin, Diäthyläther, Essigsäureäthylester und Acetamid in wäßriger Ammoniaklösung nicht mit Stickstofftrijodid reagieren, während sie Umsetzungen von Malonsäurediäthylester, n-Butanal, Cyclohexen, Anisol und Pyridin noch nicht umfassend untersucht haben. Zu letzterem ist zu bemerken, daß es hierbei - wie neuere Arbeiten zeigen - offensichtlich nicht zu einer Umsetzung, sondern zu einer Adduktbildung des Pyridins an das Stickstofftrijodid gekommen ist. JANDER, BAYERSDORFER und HÖHNE (27) fanden, daß Stickstofftrijodid mit organischen Stickstoffbasen wie Pyridin und Chinolin zu den Addukten Stickstofftrijodid-1-Pyridin und Stickstofftrijodid-3-Chinolin reagieren.

1.3. Ergebnisse

1.3.1. Untersuchungen zur Klärung des Reaktionsablaufes bei den Umsetzungen von Malonsäurediäthylester mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak

1.3.1.1. Bisherige Ergebnisse

Wie schon im Abschnitt 1.2.1. (Seite 8) beschrieben, war in früheren Versuchen (18) festgestellt worden, daß Malonsäurediäthylester sehr leicht mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak reagiert. Selbst bei einem sehr großen Überschuß der Jodverbindung (molares Verhältnis von Jod zu Ester wie 3 : 1) reagieren die Partner vollständig miteinander. Je nach den molaren Verhältnissen der eingesetzten Reaktionspartner kommt es zur Bildung von Diaminomalonsäurediamid, Jodoform und Tetrajodmethan. (Das bisher nur vermutete Auftreten von Tetrajodmethan konnte durch eine unabhängige Synthese dieser Verbindung nach MCARTHUR und SIMONS (31) und Spektrenvergleich (42) bestätigt werden.) Außerdem trat vielfach noch eine weitere, nicht identifizierte Substanz auf.

Wegen der nahezu quantitativen Bildung von Malonsäurediamid aus Malonsäurediäthylester in flüssigem Ammoniak (18) wurde als erster Reaktionsschritt die Amidbildung vermutet:

$$H_2C(COOC_2H_5)_2 + 2\ NH_3 \longrightarrow H_2C(CONH_2)_2 + 2\ C_2H_5OH \qquad \text{(XXIII)}$$

Durch Einwirkung von Monojodamin würde das Malonsäurediamid am mittleren Kohlenstoffatom unter Bildung von Mono- bzw. Dijodmalonsäurediamid jodiert werden (Gleichung XXIV).

Diese Jodierungsprodukte könnten durch Ammonolyse das Mono- und Diaminomalonsäurediamid bilden (Gleichung XXV).

$$H_2C(CONH_2)_2 + H_2NJ \longrightarrow JHC(CONH_2)_2 + NH_3 \qquad (XXIVa)$$

$$JHC(CONH_2)_2 + H_2NJ \longrightarrow J_2C(CONH_2)_2 + NH_3 \qquad (XXIVb)$$

$$JHC(CONH_2)_2 + 2\ NH_3 \longrightarrow (NH_2)HC(CONH_2)_2 + NH_4J \qquad (XXVa)$$

$$J_2C(CONH_2)_2 + 4\ NH_3 \longrightarrow (NH_2)_2C(CONH_2)_2 + 2\ NH_4J \qquad (XXVb)$$

Die Entstehung des Jodoforms ist durch das Auftreten von Di=jodmalonsäurediamid ebenfalls erklärbar (Gleichung XXVI).

$$J_2C(CONH_2)_2 + NH_3 \longrightarrow J_2HCCONH_2 + O{=}C(NH_2)_2 \qquad (XXVIa)$$

$$J_2HCCONH_2 + NH_2J \longrightarrow J_3CCONH_2 + NH_3 \qquad (XXVIb)$$

$$J_3CCONH_2 + NH_3 \longrightarrow HCJ_3 + O{=}C(NH_2)_2 \qquad (XXVIc)$$

Für das Monojodmalonsäurediamid müßte ein entsprechendes Reaktionsschema angenommen werden. Dabei müßten sich allerdings auch Monojodmethan und Methylenjodid bilden. Diese beiden Verbindungen konnten allerdings ebensowenig wie Harnstoff in den Reaktionsgemischen nachgewiesen werden. Wie jedoch die Bildung von Tetrajodmethan zeigt, ist anzunehmen, daß niedriger halogenierte Jodmethane weiter jodiert werden können.

Es sollte nun versucht werden, eines dieser Zwischenprodukte nachzuweisen bzw. durch Paralleluntersuchungen nähere Aussagen über den Reaktionsverlauf der Umsetzungen von Malonsäurediäthylester mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak zu erhalten.

1.3.1.2. Umsetzungen von Dijodmalonsäurediamid mit flüssigem Ammoniak

In dem angenommenen Reaktionsschema galt das Dijodmalonsäurediamid als Zwischenprodukt der Umsetzung von Malonsäurediäthylester mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak. Durch Ammonolyse sollte einmal daraus das Diaminomalonsäurediamid, zum anderen - nach weiterer Jodierung mit Monojodamin - Jodoform entstehen. Zur Klärung des Reaktionsablaufes erschien es daher erforderlich, das Verhalten des Dijodmalonsäurediamids gegenüber flüssigem Ammoniak zu untersuchen.

Bei einem entsprechenden Versuch löste sich das Amid mit gelber Farbe im Ammoniak; im Verlauf von einer Stunde entfärbte sich die Lösung jedoch und nach ungefähr zwei Tagen bildete sich etwas weißer Niederschlag. Sechsundsechzig Stunden nach Zugabe des Dijodmalonsäurediamids zum flüssigen Ammoniak wurde das Lösungsmittel abgedampft. Es blieb ein weißer Rückstand zurück, der im Hochvakuum getrocknet wurde. Es stellte sich heraus, daß dieser Rückstand Ammoniumjodid enthielt. Es hatte also eine Ammonolyse der Dijodverbindung stattgefunden. Da das Reaktionsprodukt des Dijodmalonsäurediamids auch wasserlöslich war, bereitete die Abtrennung des Ammoniumjodids einige Schwierigkeiten. Schließlich konnte durch Auswaschen des Reaktionsproduktes mit flüssigem Ammoniak im Zweischenkelgefäß eine weiße Substanz isoliert werden.
Die Verbindung ist in Wasser gut, in anderen Lösungsmitteln schlecht löslich. Sie enthält kein Jod mehr. Sie entfärbt

wäßrige Kaliumpermanganat- und Bromlösungen.

Elementaranalytische Untersuchungen erbrachten die folgenden Ergebnisse:

Element	I.	II.	III.
Kohlenstoff	-	26,76%	27,08%
Wasserstoff	-	5,85%	6,02%
Stickstoff	41,4%	40,36%	41,08%

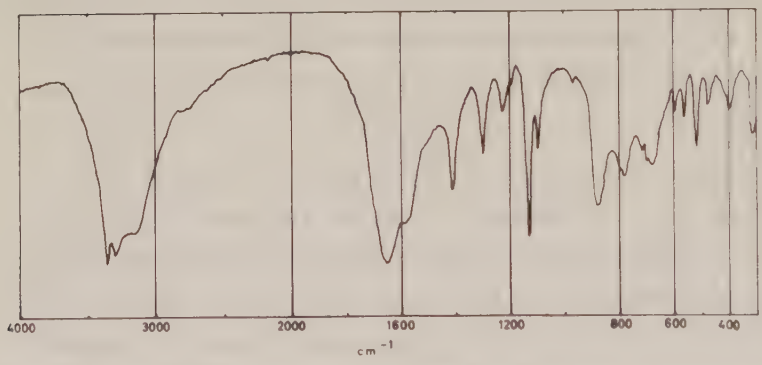


Abbildung Nr. 1 Infrarotspektrum der bei der Ammonolyse des Dijodmalonsäurediamids erhaltenen Substanz (KBr-Preßling)

Im Infrarotspektrum (Abb. 1) sind N-H-Frequenzen feststellbar. Das Massenspektrum (Abb.2, Seite 21) zeigt als größte Masse den Wert 72, außerdem Bruchstücke bei den Massenzahlen 17, 28, 44, 45 und 54. Es erscheint jedoch als zweifelhaft, daß die Masse 72 das Molekulargewicht der erhaltenen Substanz darstellt.

Die Aufnahme eines Protonenresonanzspektrums scheiterte an der Schwerlöslichkeit der Verbindung. Bei Verwendung von deuteriertem Wasser als Lösungsmittel zeigte sich nur das

Signal des durch Protonenaustausch entstandenen Wassers.

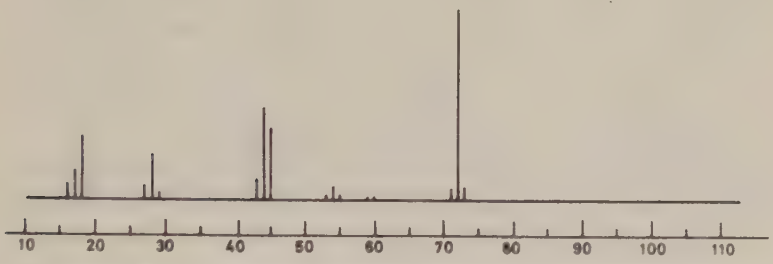


Abbildung Nr. 2 Massenspektrum des Ammonolyseproduktes des Dijodmalonsäurediamids

Ein genauer Schmelzpunkt konnte nicht ermittelt werden. Die Substanz färbt sich oberhalb 140°C braun und sintert bei etwa 175°C. Außerdem scheint sie zu sublimieren. Nähere Untersuchungen zeigen jedoch, daß es sich bei dem sublimierten Produkt nicht mehr um die oben beschriebene Verbindung handelt. Infrarotspektroskopische Untersuchungen (Abb.3, Seite 22) beweisen, daß bei der Sublimation Iminomalonsäurediamid entstanden ist. Auch die Elementaranalyse bestätigt dieses Ergebnis:

Element	berechnet für $C_3H_5N_3O_2$	I.	II.	III.
Kohlenstoff	31,30%	31,62%	31,49%	31,62%
Wasserstoff	4,35%	4,57%	4,50%	4,41%
Stickstoff	36,52%	36,58%	36,22%	35,92%
Sauerstoff	27,83%	(27,23%)	(27,79%)	(28,15%)

Bei weiteren Versuchen zeigte sich, daß die untersuchte Substanz beim Erwärmen auf 90 - 100°C stets in das Iminomalonsäurediamid übergeht, welches dann sublimiert.

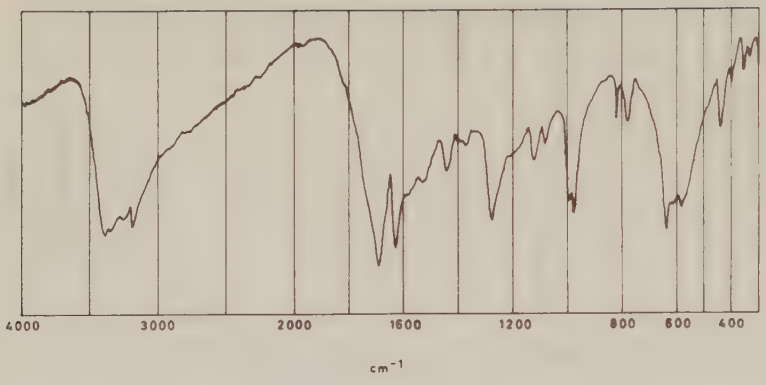


Abbildung Nr. 3 Infrarotspektrum des Iminomalonsäurediamids (KBr-Preßling)(vergleich (18))

Bei dieser thermischen Zersetzung tritt ein Gewichtsverlust von ungefähr 11 bis 12% ein. Dieses Verhalten ähnelt stark dem des Diaminomalonsäurediamids, welches bei längerem Erwärmen auf 95°C Ammoniak abspaltet und dabei ebenfalls in das Iminomalonsäurediamid übergeht. Die Gewichtsabnahme beträgt hier 12,88% (7, 18).

Bei der hier vorliegenden Substanz handelt es sich - wie die Infrarotspektren zeigen (Abb. 1, 4) - offensichtlich nicht um das Diaminomalonsäurediamid. Auch die Massenspektren sind nicht völlig miteinander vereinbar. Bei beiden Substanzen tritt - genauso wie beim Iminomalonsäurediamid - als Hauptsignal die Masse 72 auf (vergleich hierzu Abschnitt 2.2.2.). Auch die Signale bei den Massenzahlen 28, 44, 45 und 54 entsprechen einander. Beim Imino- und Diaminomalonsäurediamid ist jedoch immer ein Signal bei der Masse 116 erkennbar und

bei der Diaminoverbindung noch eines bei 88.

Auch wenn diese Ergebnisse gegen das Diaminomalonsäurediamid sprechen, so ist doch darauf hinzuweisen, daß die Analysenwerte der hier vorliegenden Substanz denen des Diaminomalonsäurediamids nahekommen:

Element	berechnet für $C_3H_8N_4O_2$	gefunden für $C_3H_8N_4O_2$		unbekannte Verbindung +)	
Kohlenstoff	27,27%	27,50%	27,85%	26,76%	27,08%
Wasserstoff	6,06%	6,15%	6,25%	5,85%	6,02%
Stickstoff	42,42%	41,16%	41,43%	40,36%	41,08%

+) vergleich Tabelle Seite 20

Es gelang nicht, den Sachverhalt zu klären. Hinzugefügt sei noch, daß aus dem Rückstand des Waschammoniaks (siehe Seite 19) durch Behandeln mit Äthanol geringe Mengen der im Abschnitt 1.3.1.7. beschriebenen Substanz isoliert wurden.

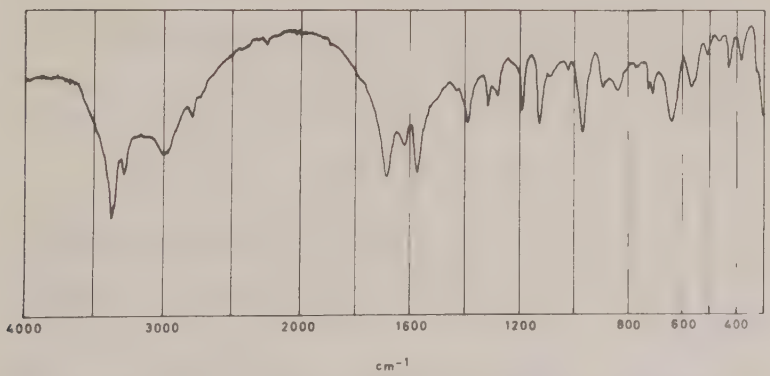


Abbildung Nr. 4 Infrarotspektrum des Diaminomalonsäurediamids (KBr-Preßling)

1.3.1.3. Die Reaktion zwischen Malonsäurediamid und Stickstofftrijodid-3-Ammoniak

Das angenommene Reaktionsschema beruht auf der Annahme, daß Malonsäurediäthylester in flüssigem Ammoniak einer schnellen Ammonolyse unterliegt und somit nicht der Ester, sondern das Amid mit dem Stickstofftrijodid-3-Ammoniak bzw. dem Monojodamin reagiert. Um diese Annahme zu bestätigen, wurde Malonsäurediamid mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Es wurden äquimolare Mengen an Monojodamin und Malonsäurediamid eingesetzt. Binnen weniger Minuten fand die erwartete Reaktion statt und es resultierte eine gelbliche Lösung, die nach einiger Zeit farblos wurde. Nach dem Abdampfen des Lösungsammoniaks blieb eine weiße, ammoniumjodidhaltige Substanz zurück. Durch Auswaschen mit flüssigem Ammoniak konnte hieraus das schon bei der Ammonolyse von Dijodmalonsäurediamid erhaltene Produkt isoliert werden. Offensichtlich wird also das Malonsäurediamid von Monojodamin zum Dijodmalonsäurediamid jodiert. Die Dijodverbindung reagiert dann mit dem Lösungsammoniak in der im Abschnitt 1.3.1.2. beschriebenen Weise.

1.3.1.4. Umsetzungen von Malonsäurediäthylester mit ammoniumjodidhaltigem Stickstofftrijodid bei abgekürzter Reaktionszeit

Da die Bildung von Diaminomalonsäurediamid aus Malonsäurediamid und Stickstofftrijodid-3-Ammoniak nicht eindeutig nachgewiesen werden kann, muß bezweifelt werden, daß es bei

der Umsetzung von Malonsäurediäthylester mit Stickstofftri=jodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak - bei der Diamino=malonsäurediamid eindeutig entsteht - in einem ersten Reak=tionsschritt zu einer Malonsäurediamidbildung kommt. Als Möglichkeit zum Nachweis eines anderen Zwischenproduktes der Umsetzung des Malonsäurediäthylesters bot sich eine Ver=kürzung der gewählten Reaktionszeit an. Es hatte sich ge=zeigt, daß bei den Ansätzen die Umsetzung des Stickstoff=trijodids sofort stattfand. Im allgemeinen wurde die Reak=tionslösung dann noch einige Zeit (etliche Stunden bis zu einigen Tagen) unter Rückfluß am Sieden gehalten, bevor das Lösungsmittel abgedampft wurde. Nun sollte versucht werden, die Reaktion sofort nach der quantitativen Umsetzung des Stickstofftrijodid-3-Ammoniaks abzubrechen, um so vielleicht ein Zwischenprodukt fassen zu können, das leicht weiterrea=giert.

Da das Abdampfen des Ammoniaks einige Stunden in Anspruch nehmen würde, wurde die Reaktionslösung nach vollständiger Umsetzung des Stickstofftrijodids sofort mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Anschließend wurde das feste Ammo=niak bei -95°C am Hochvakuum abgepumpt. Das Ammoniak hat bei dieser Temperatur noch einen Dampfdruck von etwa 6 Torr (14, 3). Nach dem Abpumpen blieb eine gelbe Substanz zurück, die sich beim Erwärmen auf Temperaturen oberhalb von etwa -50°C unter Jodabspaltung braun färbte. Bei Erwärmen auf 0°C zer=setzte sich die Substanz offensichtlich vollständig. Bei zwei Versuchen gelang es, aus den Zersetzungsprodukten ne=ben Jod und Ammoniumjodid etwas Iminomalonsäurediamid zu

isolieren. Es gelang aber nicht, ein Zwischenprodukt der Umsetzung des Malonsäurediäthylesters zu isolieren.

1.3.1.5. Umsetzungen von Malonsäurediäthylester mit reinem Stickstofftrijodid bei abgekürzter Reaktionszeit

Da das Ammoniumjodid, welches durch den Herstellungsprozeß des Stickstofftrijodid-3-Ammoniaks in der Reaktionslösung reichlich vorhanden war, eine Zersetzung des jodhaltigen Zwischenproduktes eventuell beschleunigen konnte, wurde in weiteren Versuchen das Stickstofftrijodid-3-Ammoniak vor der Umsetzung mit Hilfe der Zweischenkeltechnik mehrfach mit flüssigem Ammoniak ausgewaschen. (Das Waschammoniak wurde abgedampft, dabei zersetzte sich das darin enthaltene Stickstofftrijodid unter Bildung von Jod (Umkehrung der Bildungsgleichung - siehe Gleichung I, Seite 1). Durch Titration dieses Jods mit einer 0,1-normalen Natriumthiosulfatlösung konnte der Verlust an eingesetztem Stickstofftrijodid-3-Ammoniak berechnet und bei der Zugabe des Malonsäurediäthylesters (äquimolar in Bezug auf verbliebenes aktives Jod) berücksichtigt werden.) Nach dem Umsatz wurde analog den im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuchen die Reaktionslösung sofort eingefroren. Anschließend wurde auch hier das Ammoniak bei -95°C abgepumpt. Wiederum blieb eine gelbe Substanz zurück, die anfangs nicht höher als auf -70°C erwärmt wurde. Die Substanz war bei dieser Temperatur völlig trocken und zeigte am Grobmanometer keinen Dampfdruck an. Bei Entnahme von Proben zeigte es sich, daß das Reaktionsprodukt bei weiterem Erwärmen unter leichtem Aufgasen zerfloß; dabei

dabei war Ammoniakgeruch deutlich wahrnehmbar und die Sub= stanz färbte sich braunrot. Es wurde nun versucht, von die= sem Reaktionsprodukt Infrarotspektren aufzunehmen. Dies be= reitete infolge der Zersetzung einige Schwierigkeiten. Durch wiederholte Aufnahmen der einzelnen Abschnitte des Spektrums (mit neuen Proben) ergab sich schließlich das Gesamtspek= trum (Abb.5).

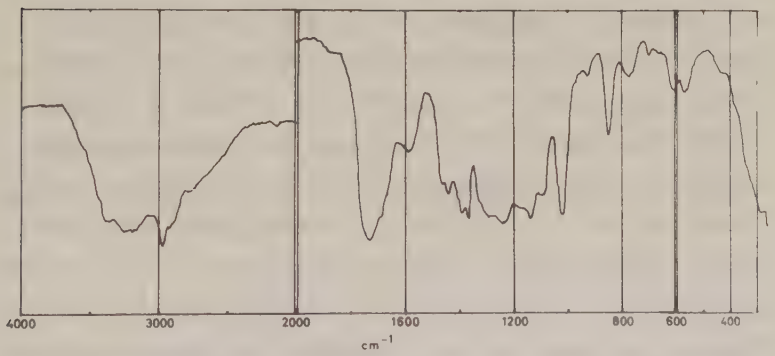


Abbildung Nr. 5 Infrarotspektrum der auf den Seiten 26 und 27 beschriebenen Substanz (kapillar zwi= schen KBr-Platten)(die Aufnahme setzt sich aus drei Teilspektren zusammen)

Infolge der Zersetzung sind die Banden verbreitert und un= genau. Die auftretenen Banden der C-H - Valenz- und Defor= mationsschwingungen (bei knapp 3000 cm^{-1} und um 1400 cm^{-1}) deuten darauf hin, daß es sich bei dieser Substanz um einen Ester handelt. Vermerkt sei aber auch, daß im Infrarotspek= trum auch N-H - Valenzschwingungen aufgezeichnet werden. Offensichtlich hat trotz der kurzen Reaktionszeit teilweise schon eine Aminierung oder Amidbildung stattgefunden.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß es sich bei der Verbindung um einen jodierten Malonsäurediäthylester handelt. Die unter Jodabspaltung erfolgende leichte Zersetzung wäre dann verständlich: In der Literatur konnte zwar abgesehen von einer kurzen Mitteilung über den Dijodmalonsäuredimethylester von WILLSTÄTTER (59) keine weitere Beschreibung jodierter Malonester gefunden werden; bei dem von WILLSTÄTTER beschriebenen Dijodmalonsäuredimethylester handelt es sich aber um eine sehr instabile Verbindung. WILLSTÄTTER gewann sie durch Umsetzung des Dibromesters mit Kaliumjodid in Alkohol und Ausfällung mittels Wasser. Ein Versuch, auf diesem Wege den Dibrommalonsäurediäthylester in die entsprechende Dijodverbindung zu überführen, mißlang: Die alkoholische Lösung färbte sich rasch braun, und bei Zugabe von Wasser schied sich ein durch elementares Jod rotbraungefärbtes Öl ab. Dies steht im Einklang mit den Arbeiten von FINKELSTEIN (19) sowie von WEIZMANN und EDLITZ (56), die bei Umsetzungen von Dibrommalonsäureestern mit Alkalijodiden in Aceton oder Äthanol keine jodierten Malonester erhielten. Sie beobachteten stets eine starke Abscheidung von elementarem Jod. Aus den Reaktionsgemischen konnten sie die Ester der Äthylentetracarbonsäure oder des entsprechenden Äthanderivats isolieren.

Beim Umsatz des Malonsäurediäthylesters mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak hat sich also offensichtlich ein Jodmalonsäurediäthylester gebildet, der jedoch wegen seiner Instabilität nicht gefaßt werden kann. Bei der Zersetzung der gelben Substanz durch Erwärmen auf Raumtemperatur konnte neben

dem Jod und etwas Ammoniak eine größere Menge an Malonsäure=diäthylester nachgewiesen werden.

Da bei Bildung von Dijodmalonsäurediäthylester zwei Äquiva=lente Jod gegenüber einem Äquivalent Ester verbraucht wür=den, könnte es sich bei dem isolierten Malonsäurediäthylester um nicht umgesetzten Ester handeln. Um dies zu untersuchen, wurde der Versuch wiederholt; jedoch kam hierbei die doppel=te Menge Stickstofftrijodid bei gleicher Estermenge zur Um=setzung. Das nach dem Abpumpen des Ammoniaks zurückbleiben=de Produkt war diesmal etwas kräftiger gelb gefärbt. Es zeig=te aber die gleiche Zersetzlichkeit und im Infrarotspektrum (Abb.6) traten wieder C-H-Valenz- und -Deformationsschwin=gungen auf, die auf das Vorliegen eines Esters hindeuten.

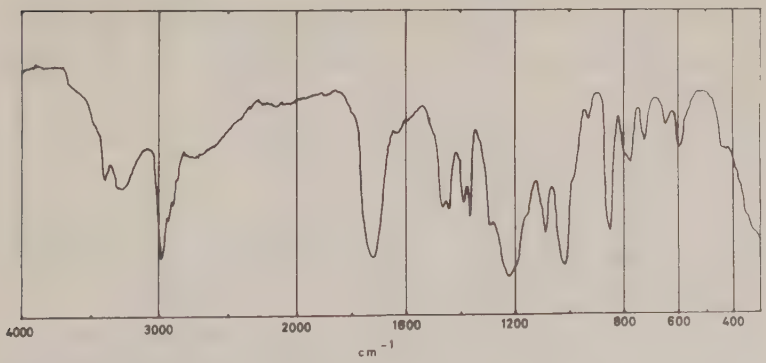


Abbildung Nr. 6 Infrarotspektrum der bei der Umsetzung von Malonsäurediäthylester mit der doppelten Menge Monojodamin erhaltenen Substanz (kapillar zwischen KBr-Platten)

Die große Ähnlichkeit dieses Infrarotspektrums mit dem des Dibrommalonsäurediäthylesters (Abb.7, Seite 30) weist auch

auf ein Vorliegen des Dijodmalonsäurediäthylesters hin.

1.3.1.6. Umsetzung des Dibrommalonsäurediäthylesters mit flüssigem Ammoniak

Zur Klärung der Umsetzung von Malonsäurediäthylester mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak wäre es erforderlich gewesen, das Verhalten des Dijodmalonsäurediäthylesters gegenüber flüssigem Ammoniak zu untersuchen. Da es nicht gelang, diese Verbindung zu synthetisieren, wurde die entsprechende Bromverbindung, also der Dibrommalonsäurediäthylester, umgesetzt. Dieser Ester wurde nach einer Vorschrift von CONRAD und BRÜCKNER (7) hergestellt.

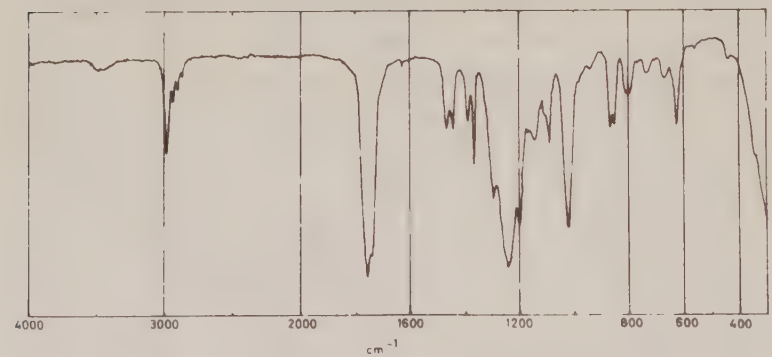


Abbildung Nr. 7 Infrarotspektrum des Dibrommalonsäurediäthylesters (kapillar zwischen KBr-Platten)

Bei Zugabe des Esters zum flüssigen Ammoniak entstand eine gelbe klare Lösung, die sich bald aufhellte. Nach drei Tagen wurde das Ammoniak abgedampft und der Rückstand am Wasserstrahlvakuum getrocknet. Es blieb eine Ammoniumbromid enthaltene Festsubstanz zurück. Diese wurde mit Petroläther ex-

trahiert. Aus dem Petroläther konnte eine weiße, in Nadeln kristallisierende Substanz gewonnen werden. Nach dem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel zeigte sie einen Schmelzpunkt von 46 - 47°C.

Die Elementaranalyse erbrachte folgende Ergebnisse:

Element	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	38,32%	38,07%	36,67%	36,59%	37,21%
Wasserstoff	6,90%	6,92%	6,63%	6,84%	6,81%
Stickstoff	14,57%	14,57%	14,58%	14,40%	14,31%
Brom	-	5,31%$^{++}$)	3,65%$^{+}$)	3,43%$^{+}$)	5,31%$^{++}$)

$^{+}$) Bestimmung nach CARIUS

$^{++}$) Bestimmung nach SCHÖNIGER (38)

Abgesehen von den differierenden Kohlenstoffwerten ist der niedrige Bromwert verwunderlich. Dieses Ergebnis deutet daraufhin, daß die vorliegende Verbindung kein Halogen enthält, sondern nur durch eine bromhaltige Substanz verunreinigt ist.

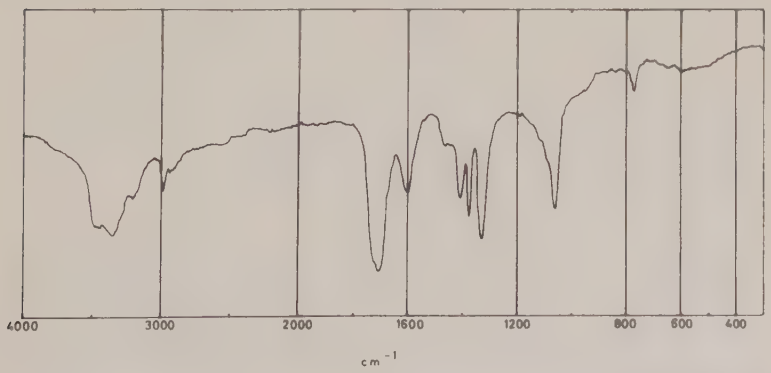


Abbildung Nr. 8 Infrarotspektrum des Ammonolyseproduktes des Dibrommalonsäurediäthylesters (KBr-Preßling)

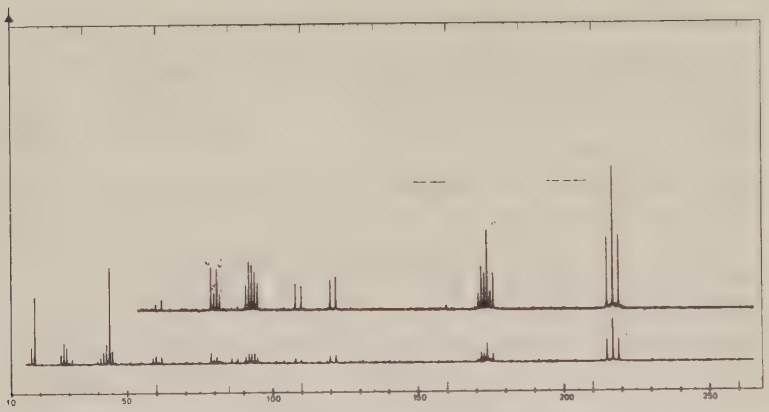


Abbildung Nr. 9 Massenspektrum des Ammonolyseproduktes des Dibrommalonsäurediäthylesters

Dem widerspricht aber das Massenspektrum (Abb.9). Es liegt hier eindeutig das Spektrum einer bromhaltigen Substanz - genauer gesagt einer Dibromverbindung - vor. Das höchste Massensignal ist infolge der Bromisotope 79 und 81 in ein Triplett aufgespalten und liegt bei den Massenzahlen 215, 217 und 219. Da sich auch die Intensitäten der Triplettsignale wie 1 : 2 : 1 verhalten, muß es sich hier um eine Dibromverbindung handeln. Es ist jedoch fraglich, ob die Massenzahl 217 wirklich das Molekulargewicht darstellt, denn dies würde bedeuten, daß der Bromgehalt der Verbindung bei 73,8% läge, während die Analyse als Summe für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff einen Wert von ungefähr 58% ergibt, für Brom also höchstens 42% ermöglicht. Auch das Protonenresonanzspektrum der Verbindung (Abb.10) bringt keine Klärung. Aus dem Spektrum ist nur zu entnehmen, daß die Ver-

bindung erstens eine gerade Anzahl von Äthylgruppen enthält und daß zweitens auf zwei Äthylgruppen ein austauschbares Proton kommt. Das Signal für dieses Proton erscheint bei einem Wert von $\delta = 3{,}3$ ppm und ist möglicherweise einem an ein Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatom zuzuordnen. Außerdem tritt noch bei $\delta = 6{,}3$ ppm ein breites Signal auf, welches in seiner Intensität drei Protonen zuzuschreiben wäre und nicht gedeutet werden konnte.

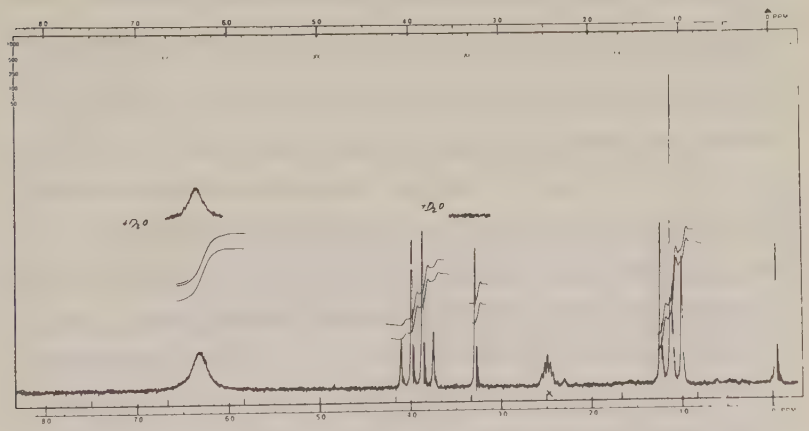


Abbildung Nr. 10 NMR-Spektrum des Ammonolyseproduktes des Dibrommalonsäurediäthylesters (gelöst in deuteriertem Dimethylsulfoxid)

Durch Behandeln des Rückstandes der Petrolätherextraktion mit Wasser konnte eine zweite weiße Substanz isoliert werden.

Das Infrarotspektrum dieser Verbindung war identisch mit dem der Nachfällung bei der Umsetzung von Malonsäurediäthylester mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak (vergleiche Abschnitt 1.3.1.7.). Durch Elementaranalyse ergab sich folgende Zu=

sammensetzung:

Element	I.	II.
Kohlenstoff	30,12%	30,35%
Wasserstoff	4,49%	4,49%
Stickstoff	35,92%	36,49%
Brom	5,39%	5,58%

Das Brom liegt ionisch gebunden vor, es ist mit Silbernitrat dirkt fällbar.

1.3.1.7. Versuche zur Identifizierung einer weiteren, bei der Umsetzung von Malonsäurediäthylester angefallenen Substanz

Wie schon früher berichtet (18), wurde nach den Umsetzungen von Malonsäurediäthylester mit einem Überschuß an Monojod=amin das Ammoniumjodid aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt mit Wasser ausgewaschen. Aus den erhaltenen wäßrigen Lösun=gen fiel nach einiger Zeit noch eine offensichtlich amorphe Substanz aus, die nicht identifiziert werden konnte. Es konnte auch nicht geklärt werden, ob es sich um ein direk=tes Reaktionsprodukt der Umsetzung handelte oder ob sich diese Verbindung erst durch eine weitere Reaktion mit Wasser gebildet hatte. Neben der Aufnahme des Infrarotspektrums (Abb.11, Seite 35) war nur die elementaranalytische Zusam=mensetzung ermittelt worden:

Element	I.	II.	III.
Kohlenstoff	-	-	30,17%
Wasserstoff	-	-	4,69%
Stickstoff	33,80%	34,49%	34,31%

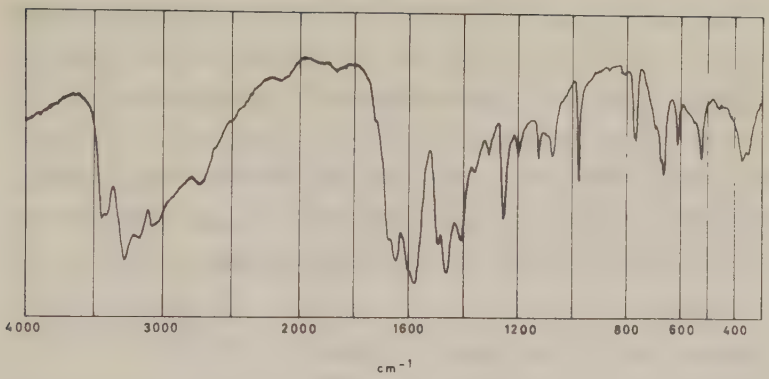


Abbildung Nr. 11 Infrarotspektrum der im Abschnitt 1.3.1.7. beschriebenen Verbindung (KBr-Preßling)

Außerdem war festgestellt worden, daß diese Substanz jodhaltig ist; das Jod liegt ionisch gebunden vor.

Bei weiteren Umsetzungen wurde nun wieder die gleiche Substanz isoliert. Das Infrarotspektrum war jeweils identisch, die Stickstoff- und Jodanalysen zeigten jedoch große Differenzen:

Versuch	Stickstoff	Jod
A (s. Seite 34)	34,20% +)	-
B	19,41%	48,24%
C	27,42%	32,90%

+) Mittelwert der drei Bestimmungen

Die Ergebnisse der Versuche B und C stellen Mittelwerte mehrerer Bestimmungen dar. Eine Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse konnte nicht gefunden werden.

Versuche, aus den vorliegenden Hydrojodiden eine freie N-Base zu isolieren, blieben weitgehend erfolglos. Ein Teilerfolg konnte lediglich beim Auswaschen der Substanz - verwandt wurde die Probe B - mit flüssigem Ammoniak, in dem die Verbindung schwerlöslich ist, erzielt werden. Hierbei entstand Ammoniumjodid; die Substanz enthielt aber auch weiterhin Jodidionen. Folgende Analysendaten wurden ermittelt:

Element	I.	II.	vorherige Werte (Versuch B)
Kohlenstoff	27,95%	27,89%	-
Wasserstoff	4,63%	4,85%	-
Stickstoff	34,61%	35,13%	19,41%
Jod	9,57%	9,50%	48,24%

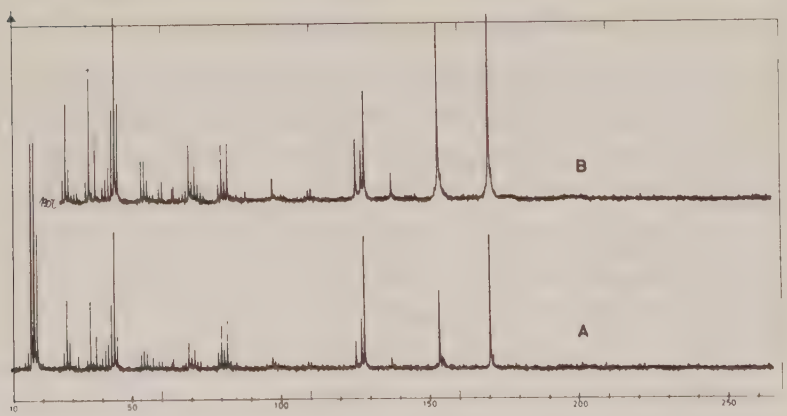


Abbildung Nr. 12 Massenspektrum des nach dem Auswaschen mit flüssigem Ammoniak erhaltenen Produktes

A Probentemperatur: 160°C

B Probentemperatur: 190°C

Das Analysenergebnis zeigt, daß durch Auswaschen der Substanz mit flüssigem Ammoniak das Jodid zumindestens weitgehend entfernt werden kann. Wegen Mangel an Substanz konnte noch nicht versucht werden, das Halogenid vollständig zu entfernen.

Das Infrarotspektrum zeigte nach dem Auswaschen der Verbindung keine Veränderung. Bei der Aufnahme eines Massenspektrums (Abb.12, Seite 36) wurde die größte auftretene Masse mit M = 170 bestimmt. Es ist allerdings zweifelhaft, ob es sich hierbei um das Molekulargewicht handelt, da dieses Signal erst beim Erhitzen der Probe auf Temperaturen über 150°C auftrat (vorher waren praktisch nur die Banden für Jodwasserstoff, Jod, Wasser und Ammoniak zu sehen).

1.3.1.8. Diskussion der Ergebnisse

Es gelang leider nicht, eine endgültige Klärung des Reaktionsablaufes der Umsetzung von Malonsäurediäthylester mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak herbeizuführen. Mit ziemlicher Sicherheit kann ausgeschlossen werden, daß es in einem ersten Reaktionsschritt zur Bildung von Malonsäurediamid kommt (Gleichung XXIII, Seite 17). Eine direkte Jodierung des Malonsäurediäthylesters ist dagegen viel wahrscheinlicher (Gleichung XXVII):

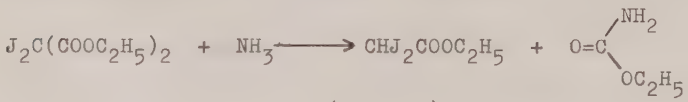
$$H_2C(COOC_2H_5)_2 + NH_2J \longrightarrow JHC(COOC_2H_5)_2 + NH_3 \qquad \text{(XXVIIa)}$$

$$H_2C(COOC_2H_5)_2 + 2\ NH_2J \longrightarrow J_2C(COOC_2H_5)_2 + 2\ NH_3 \qquad \text{(XXVIIb)}$$

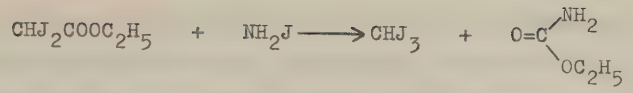
Ob es dabei zur Bildung von Mono- oder Dijodmalonsäurediäthylester kommt oder ob ein Gemisch der beiden Verbindungen

entsteht, kann nicht gesagt werden. Sicher hängt dies aber vom Verhältnis des eingesetzten Esters zum Jod ab. Eine Isolierung der Jodester gelang nicht; dies liegt wohl an der offensichtlichen Instabilität dieser Verbindungen (19, 56). Es kann jedoch angenommen werden, daß bei den im Abschnitt 1.3.1.5. beschriebenen Versuchen bei tiefen Temperaturen ein jodierter Malonester vorlag. Dieser war allerdings - wie die Infrarotspektren zeigen - mit aminierten Produkten verunreinigt. Eine endgültige Klärung dieser Frage könnten vielleicht Umsetzungsversuche mit dem Malonsäuredimethylester bringen. Wie WILLSTÄTTER (59) berichtet, ist der Dijodmalonsäuredimethylester zwar auch leicht zersetzlich, jedoch ohne weiteres in Substanz darstellbar. Er kristallisiert in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 79 - 80°C.

Wenn nun also angenommen wird, daß bei der Umsetzung des Diäthylesters der Malonsäure mit dem Stickstofftrijodid-3--Ammoniak als erstes ein jodierter Ester entsteht, so könnte dieser einmal durch Aminierung und Amidbildung in das Diaminomalonsäurediamid übergeführt werden, zum anderen könnte sich unter Spaltung des Moleküls Jodoform bilden (aus dem durch weitere Jodierung Tetrajodmethan entstünde). Bei der Entstehung von Jodoform würde sich dann nicht - wie für das Dijodmalonsäurediamid in Gleichung XXVI (Seite 18) angenommen - Harnstoff bilden, sondern es müßte Äthylurethan entstehen (Gleichung XXVIII).



(XXVIIIa)



(XXVIIIb)

Das Urethan wurde nicht isoliert, es wurden jedoch auch noch keine näheren Untersuchungen über das Verhalten und über mögliche Reaktionen dieser Verbindung in den vorliegenden Reaktionsmischungen durchgeführt.

1.3.2. Umsetzung von Diaminomalonsäurediamid mit Stickstoff=trijodid-3-Ammoniak

Bei einem früheren Umsetzungsversuch (18) des Malonsäurediäthylesters mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak war nach erfolgter Umsetzung noch weiteres Jod zu der ammoniakalischen Reaktionsmischung gegeben worden. Auch dieses Jod reagierte sofort. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnte eine jodfreie Verbindung isoliert werden. Die Elementaranalyse ergab das Atomverhältnis C : H : N : O = 1 : 2 : 1 : 1. Ein Schmelzpunkt konnte nicht ermittelt werden, er liegt oberhalb von 285°C. Diese Verbindung fiel sonst bei den Umsetzungen des Malonsäurediäthylesters nicht an. Offensichtlich hatte eines der Reaktionsprodukte des Esters mit dem erneut hinzugegebenen Jod - beziehungsweise mit dem neu gebildeten Monojodamin - reagiert.

Um diese Frage zu klären, wurde versuchsweise das Diaminomalonsäurediamid mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak zur Reaktion gebracht. Hierbei kamen äquimolare Mengen des Amids und aktiven Jods zur Umsetzung. Innerhalb weniger Minuten nach

Zugabe des Diaminomalonsäurediamids erfolgte die erwartete Reaktion. Es resultierte eine klare gelbe Lösung. Das Ammoniak wurde etwa zwanzig Stunden nach erfolgter Umsetzung abgedampft. Dabei verfärbte sich der Rückstand rotbraun. Nach Zugabe von Wasser konnte hieraus ein durch Verunreinigung noch gelbbräunliches Produkt isoliert werden. In der wäßrigen Lösung konnte freies Jod nachgewiesen werden.

Die isolierte Substanz erwies sich bezüglich Infrarotspektrum und Analyse als identisch mit der oben beschriebenen Verbindung; die Analyse zeigte folgendes Ergebnis:

Element	I.	II.	berechnet für $C_2H_4N_2O_2$
Kohlenstoff	-	26,48%	27,3%
Wasserstoff	-	4,48%	4,5%
Stickstoff	31,86%	30,32%	31,8%
Sauerstoff	-	-	36,4%

Die Substanz besitzt also ebenfalls die Formel $C_xH_{2x}N_xO_x$.

Durch Infrarotspektrenvergleich (28) konnte diese Substanz eindeutig als Oxalsäurediamid identifiziert werden (Abb.13).

Die Ausbeute lag bei 66% der Theorie (bezogen auf eingesetztes Diaminomalonsäurediamid), wobei zu berücksichtigen ist, daß etwas Oxalsäurediamid beim Auswaschen des Reaktionsproduktes mit Wasser gelöst wurde. Eine quantitative Bestimmung des im Waschwasser enthaltenen freien Jods durch Titration mit 0,1-normaler Natriumthiosulfatlösung ergab, daß es sich hierbei um etwa 70% des im eingesetzten Stickstofftrijodid enthaltenen Jods handelt. Dieses Ergebnis legt den Schluß nahe, daß in flüssigem Ammoniak eine jodhaltige Sub=

stanz vorliegt, die beim Abdampfen des Lösungsmittels unter Bildung von Oxalsäurediamid zerfällt und dabei das Jod in elementarer Form abspaltet. Nähere Hinweise auf eine derartige Verbindung sowie auf den Ablauf der Reaktion zwischen Diaminomalonsäurediamid und Stickstofftrijodid-3-Ammoniak - beziehungsweise Monojodamin - fanden sich nicht.

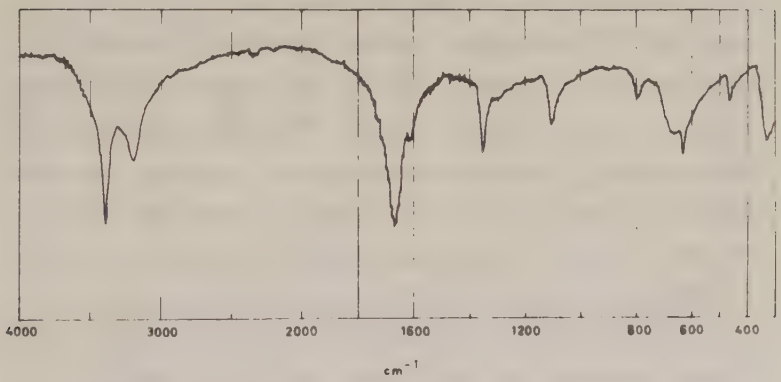


Abbildung Nr. 13 Infrarotspektrum des als Oxalsäurediamid identifizierten Reaktionsproduktes der Reaktion zwischen Diaminomalonsäurediamid und Stickstofftrijodid (KBr-Preßling)

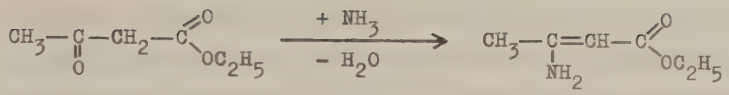
1.3.3. Reaktionen des Acetessigsäureäthylesters

1.3.3.1. Reaktion mit flüssigem Ammoniak

Vor der Umsetzung des Acetessigsäureäthylesters mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak wurde sein Verhalten gegenüber flüssigem Ammoniak untersucht. Nach SMITH (41) sollen sich die beiden Flüssigkeiten miteinander mischen.

Acetessigsäureäthylester und flüssiges Ammoniak lösen sich in der Tat gut ineinander. Das Reaktionsgemisch wurde einige Tage am Rückfluß gekocht. Als bei einem Versuch ein Teil des Lösungsammoniaks abdampfte, schied sich eine weiße Substanz nadelförmig ab; sie konnte durch erneute Zugabe von flüssigem Ammoniak wieder in Lösung gebracht werden. Nach etwa zehn Tagen wurde das Ammoniak abgedampft. Es blieb eine trübe Flüssigkeit zurück, die sich in zwei Phasen schied und noch immer stark nach Ammoniak roch. Die obere, wäßrige Phase wurde abgetrennt und die untere, verbliebene Phase im Vakuum bei etwa 25 Torr fraktioniert destilliert. Die erste Fraktion ging bei 27°C über; sie bestand offensichtlich aus weiterem Wasser. Die Hauptmenge destillierte bei etwa 112°C. Dieses Destillat kristallisierte im Kühler und in der Vorlage in großen lichtbrechenden Kristallen aus. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt wenig oberhalb Zimmertemperatur.

Offensichtlich handelt es sich hier um den 3-Aminocrotonsäureäthylester; dieser bildet sich nämlich auch aus Acetessigsäureäthylester und Ammoniakgas sowie in wäßriger, alkoholischer oder ätherischer Ammoniaklösung (5, 6, 8, 13, 32, 36)(siehe Gleichung XXIX, Seite 43).



(XXIX)

Für diese Annahme spricht neben dem Siedepunkt - der bei einem Vakuum von 15 Torr 105°C betragen soll - der Brechungsindex, welcher mit $n^{22°}$ = 1,4992 bestimmt wurde, während er theoretisch bei $n^{22°}$ = 1,4988 liegt (55). Der Schmelzpunkt des 3-Aminocrotonsäureäthylesters liegt bei 34°C. Bei einer Stickstoffbestimmung nach KJELDHAL wurden 10,85% ermittelt. Dies entspricht genau dem theoretischen Wert.

In einem weiteren Versuch wurde das Ammoniak schon nach ungefähr sieben Stunden abgedampft. Es bildete sich ebenfalls praktisch quantitativ der 3-Aminocrotonsäureäthylester.

1.3.3.2. Umsetzungen mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak

Nachdem schon VAUGHN und NIEUWLAND (51) eine Reaktion des Acetessigsäureäthylesters mit Jod in flüssigem Ammoniak erwähnten (ohne ein Reaktionsprodukt zu beschreiben), berichteten FELLMAN, WILEN und VAN DER WERF (17) 1956 unter anderem auch über Umsetzungen des Esters mit einer wäßrigen Suspension von Stickstofftrijodid. Sie erhielten dabei in 26%iger Ausbeute Dijodacetamid; daneben konnten sie auch etwas Trijodacetamid nachweisen (vergleiche Abschnitt 1.2.1. Seite 7). Jodoform fiel bei ihren Umsetzungen offensichtlich nicht an. Dies wäre eigentlich zu erwarten gewesen, da eine benachbart zu einer Carbonylgruppe stehende Methylgruppe mit Stickstofftrijodid im allgemeinen unter Bildung von Jodoform reagiert (4).

Es sollte nun versucht werden, ob die Reaktion von Acetes=sigsäureäthylester mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak anders verläuft, als sie FELLMAN, WILEN und VAN DER WERF bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel beschrieben.

Hierbei sollte zu einer Suspension des Stickstofftrijodid--3-Ammoniaks in flüssigem Ammoniak soviel Acetessigsäure=äthylester gegeben werden, daß aktives Jod und Ester in äqui=molaren Mengen vorliegen. Es zeigte sich jedoch, daß schon nach Zugabe der Hälfte der Estermenge sämtliches Stickstoff=trijodid umgesetzt war. Es resultierte eine gelborange Lö=sung. Nach einem Tag wurde das Lösungsammoniak bei Zimmer=temperatur abgedampft. Nach dem Trocknen am Wasserstrahl=vakuum blieb ein schmieriger Substanzbrei zurück. Zum Heraus=lösen des Ammoniumjodids wurde dieser mit wenig Wasser be=handelt. Aus dem danach verbliebenen Rückstand konnten Oxal=säurediamid und Jodoform isoliert werden. Die Ausbeuten die=ser beiden Produkte waren ziemlich gering; sie lagen beim Oxamid bei 25% (bezogen auf umgesetzten Acetessigsäureäthyl=ester), und im Jodoform waren etwa 20% des eingesetzten ak=tiven Jods enthalten. In der wäßrigen, Ammoniumjodid ent=haltenden Lösung, die starken Amingeruch zeigte, trat nach einiger Zeit ein kristalliner Niederschlag auf, der aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Die Substanz fiel da=bei in leicht gelbgrünlichen Kristallen an. Ihr Schmelzpunkt lag bei 202°C. Das Molekulargewicht wurde massenspektros=kopisch zu M = 311 g/Mol bestimmt (Abb.14, Seite 45). Die Substanz enthält pro Molekül zwei Jodatome. Durch Vergleich

der Infrarotspektren (28) wurde eindeutig bestätigt, daß es sich hier um das von CURTIUS (9) und FELLMAN, WILEN und VAN DER WERF (17) beschriebene Dijodacetamid handelt (Abb.15).

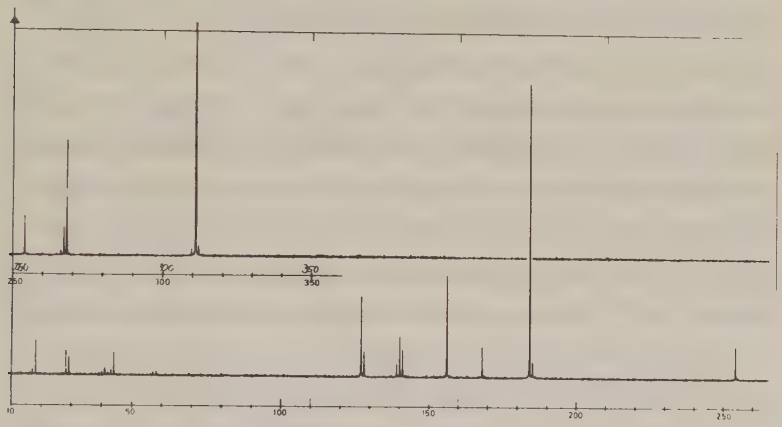


Abbildung Nr. 14 Massenspektrum des isolierten Dijodacetamids

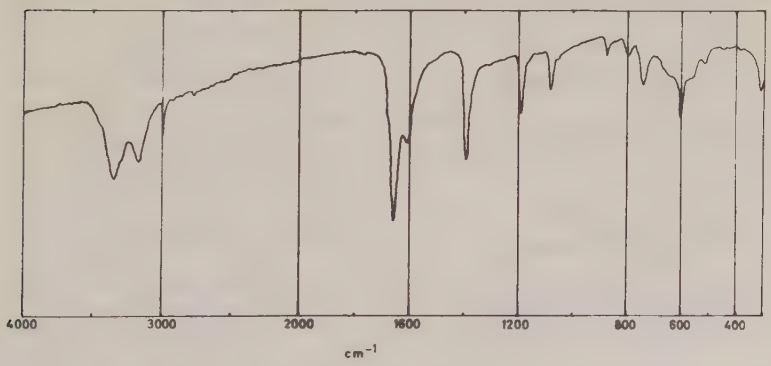
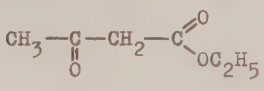


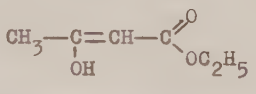
Abbildung Nr. 15 Infrarotspektrum des isolierten Dijodacetamids (KBr-Preßling)

Die Ausbeuten waren allerdings äußerst gering, sie lagen bei nur 5% des eingesetzten Esters und enthielten auch etwa 5% des umgesetzten aktiven Jods.

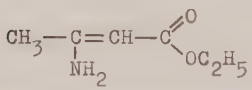
Eine Deutung dieser Ergebnisse ist schwierig und im gegenwärtigen Untersuchungsstadium nicht sehr sinnvoll. Die Umsetzung des Acetessigsäureäthylesters mit flüssigem Ammoniak zeigt, daß in einer offenbar schnellen Reaktion der 3-Aminocrotonsäureäthylester gebildet wird. Daher ist nicht auszuschließen, daß sich auch dieser mit dem Monojodamin umgesetzt hat. Zur Klärung des Reaktionsablaufes wäre es also erforderlich, 3-Aminocrotonsäureäthylester direkt mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak umzusetzen. Darüber hinaus müßte geklärt werden, wie in flüssigem Ammoniak unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichte der beiden Ester mit ihren tautomeren Formen - also dem 3-Hydroxycrotonester beziehungsweise 3-Iminobuttersäureester - liegen.



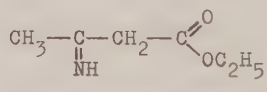
Acetessigsäureäthylester



3-Hydroxycrotonsäureäthylester



3-Aminocrotonsäureäthylester



3-Iminobuttersäureäthylester

Es ist ja möglich, daß alle vier Ester in ammoniakalischer Lösung vorliegen und demnach auch mit Monojodamin in Reaktion treten können.

1.3.4. Umsetzungen von Derivaten der Phenylessigsäure mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak

1.3.4.1. Verhalten des Äthylesters gegenüber reinem flüssigen Ammoniak

Vor der eigentlichen Umsetzung des Phenylessigsäureäthylesters mit Monojodamin mußte das Verhalten des Esters gegenüber reinem flüssigen Ammoniak geprüft werden. Es zeigte sich, daß der Ester bei den gewählten Bedingungen ($T = -33^{\circ}C$ und Normaldruck) selbst bei zweiwöchiger Reaktionszeit nicht mit flüssigem Ammoniak reagierte.

1.3.4.2. Reaktion des Phenylessigsäureäthylesters mit der Stickstoff-Jod-Verbindung

Der Ester und das aktive Jod wurden auch hier wieder in äquimolaren Mengen eingesetzt. Schon etwa zwanzig Minuten nach Zugabe des Esters zu der Stickstofftrijodid-Suspension war eine Reaktion durch Aufhellung des Reaktionsgemisches erkennbar. Nach weiteren zehn Minuten war alles Stickstofftrijodid umgesetzt, und es resultierte eine klare gelbe Lösung. Unter fortwährendem Rühren und Sieden am Rückfluß wurde das Reaktionsgemisch noch einige Tage im Reaktionsgefäß belassen. Beim Abdampfen des Ammoniaks fluoreszierte die Flüssigkeit stark grün. Der Rückstand wurde nach Trocknen am Wasserstrahlvakuum mit Äthanol extrahiert und umkristallisiert. Es wurde so eine weiße kristalline Substanz erhalten, die bei etwa $272^{\circ}C$ unter Zersetzung schmolz.

Die Elementaranalyse brachte folgende Ergebnisse:

Element	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	-	-	-	34,25%
Wasserstoff	-	-	-	4,04%
Stickstoff	-	9,85%	10,1%	10,00%
Jod	45,6%[+])	47,92%[++])	45,6%[++])	52,45%

[+]) Mittelwert von sechs Titrationen mit 0,1n Silbernitratlösung

[++]) Bestimmungen durch Aufschlüsse nach WURZSCHMITT

Der im Analysenlabor ermittelte Jodwert von 52,45% ist mit Vorsicht zu bewerten, wahrscheinlicher ist der Wert von 45,6%, der als Mittelwert von sechs Titrationen mit einer 0,1-normalen Sibernitratlösung sowie durch Aufschluß mit Natriumperoxid und Äthylenglykol nach WURZSCHMITT (60, 61, 62) erhalten wurde.

Wie die Möglichkeit der Jodbestimmung durch Titration mit Silbernitratlösung zeigt, liegt das Halogen ionisch gebunden vor; es handelt sich bei der erhaltenen Substanz offensichtlich um das Hydrojodid eines Aminderivats der Phenylessigsäure. Eine wäßrige Lösung dieser Substanz reagiert durch Hydrolyse sauer. Es wurde daher auch eine Titration mit einer 0,1-normalen Natriumhydroxidlösung versucht. Der erhaltene Wert mußte mit dem ermittelten Jodwert übereinstimmen. In der Tat wurden auch hierbei 45,6% Jod gefunden.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach RAST scheiterte an der Unlöslichkeit der erhaltenen Verbindung in Campher. Bei der Verwendung von Harnstoff anstelle des Camphers konnte zwar eine Schmelzpunkterniedrigung ermittelt werden, die

Werte streuten aber stark wegen der kleinen kryoskopischen Konstanten des Harnstoffs und des leicht verschmierten Schmelzpunktes der Lösung. Es war nur die Aussage möglich, daß das gesuchte Molekulargewicht zwischen 275 und 330 g/Mol liegt. Durch eine osmotische Bestimmung in äthanolischer Lösung wurde ein Molekulargewicht von 178 g/Mol ermittelt. Dieser Wert kann jedoch nicht dem theoretischen Wert entsprechen, da es sich bei der Verbindung um ein Salz handelt, das auch in äthanolischer Lösung ionogen gespalten ist. Durch Ermittlung der Äquivalentleitfähigkeiten verschieden konzentrierter Äthanollösungen wurde durch Extrapolation die Äquivalentleitfähigkeit für eine unendlich verdünnte Lösung bestimmt. Aus diesem Wert und der für eine Konzentration von 1 g/l ermittelten Äquivalentleitfähigkeit wurde ein ungefährer Dissoziationsgrad von $\alpha = 0{,}8$ errechnet.

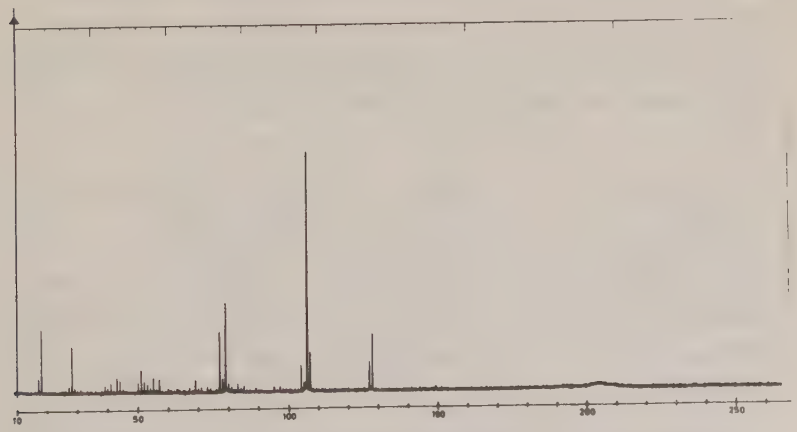


Abbildung Nr. 16 Massenspektrum des Reaktionsproduktes des Phenylessigsäureäthylesters

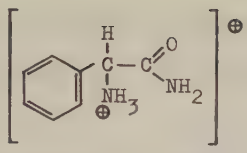
Auch durch Aufnahme eines Massenspektrums (Abb.16, Seite 49) konnte das Molekulargewicht nicht ermittelt werden. Als größte Massen konnten hierbei die Molekulargewichte von Jod bzw. Jodwasserstoff mit M = 127 bzw. 128 g/Mol gefunden werden. Es folgte das Signal bei der Massenzahl 106. Dies könnte dem Bruchstück $(C_6H_5 \cdot CH=NH_2)^+$ entsprechen. Es muß sich hierbei um ein Bruchstück der gesuchten Verbindung handeln, da eine derartige Zusammensetzung nicht mit den Analysendaten vereinbar ist.

Um genauere Werte für das gesuchte Molekulargewicht zu erhalten, wurde folgende Überlegung angestellt: Wenn sich an das wahrscheinlich entstandene Amin ein Jodwasserstoffmolekül angelagert hat - die erhaltene Verbindung würde demnach einbasige Funktion zeigen -, errechnet sich aus dem sichersten Analysenwert (dem Jodwert mit 45,6%) ein Molekulargewicht von 278,4 g/Mol. Sollte diese Substanz jedoch zweibasig sein, so würde sich dieser Wert verdoppeln. Mit einem Molekulargewicht von 278 g/Mol würden die ermittelten Analysenwerte einer Verbindung $C_8H_{11}N_2OJ$ entsprechen.

Element	gefunden	berechnet für $C_8H_{11}N_2OJ$
Kohlenstoff	34,25%	34,53%
Wasserstoff	4,04%	3,95%
Stickstoff	10,00%	10,07%
Jod	45,60%	45,70%
Sauerstoff	6,11% +)	5,75%

+) Differenz zu 100%

Dieses Ergebnis würde dem α-Aminophenylessigsäureamid-hydrojodid entsprechen.



$J^{\ominus}$

∝-Aminophenylacetamid-
-hydrojodid

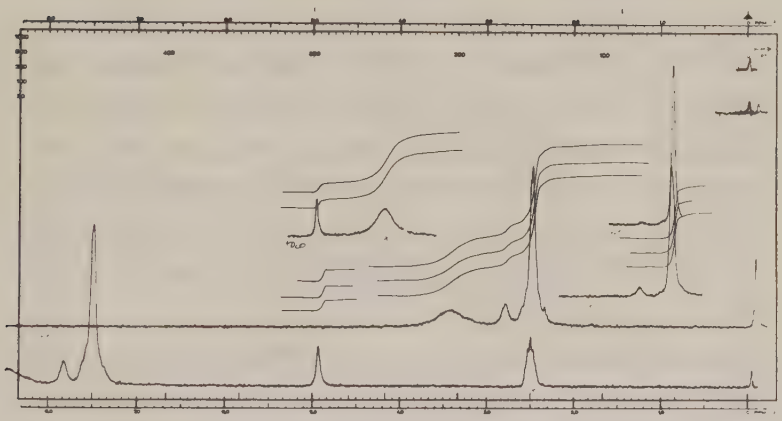


Abbildung Nr. 17 NMR-Spektrum der als Phenylglycinamid-hydrojodid identifizierten Substanz
Lösungsmittel: deuteriertes Dimethylsulfoxid

Das NMR-Spektrum (Abb.17) wäre hiermit in Einklang zu bringen: Bei δ = 4,9 ppm ist ein Signal für das Proton zu erkennen, daß ∝-ständig zur Amidgruppe ist. Die Banden der fünf Aromatenprotonen bei δ = 7,5 ppm werden von einem Signal, welches zwei Wasserstoffatomen entspricht, überlagert. Letzteres tritt nach Deuterierung mit D_2O nicht mehr auf, es wäre also den beiden Amidprotonen zuzuordnen. Außerdem sind im Bereich von δ = 7,6 bis 8,8 ppm breite Banden zu beobachten, die in ihrer Intensität drei Wasserstoffatomen

entsprechen und nach Deuterierung ebenfalls nicht mehr auf= treten. Sie können also den Ammoniumprotonen zugeschrieben werden.

Versuche, aus dem Hydrojodid durch Fällen des Halogenidions mittels Silberoxid die freie Base zu isolieren, führten nicht zu reinen Produkten: Es gelang nicht, das Silberjo= did völlig abzutrennen, so daß die erhaltene Substanz immer grau gefärbt war. Auch bei vorsichtiger Neutralisation mit Natronlauge wurden infolge teilweiser Abspaltung von Ammo= niak keine einheitlichen Produkte erhalten. Schließlich ge= lang es, durch Auswaschen des Hydrojodids mit wenig flüssi= gem Ammoniak im Zweischenkelgefäß die freie Base zu isolie= ren.

Durch NMR-Untersuchungen (Abb.18, 19, Seite 53) zeigte sich, daß es sich bei der Base um Phenylglycinamid (α-Aminophe= nylessigsäureamid) handelt. Dies konnte durch eine unab= hängige Synthese des Amids nach einer Vorschrift von ZELINS= KY und STADNIKOW (63) bestätigt werden. Auch ein Vergleich der Infrarotspektren des Phenylglycinamid-hydrochlorids und des erhaltenen Hydrojodids (Abb.20, 21, Seite 54) sprach für dieses Ergebnis.

Die Ausbeuten an Phenylglycinamid-hydrojodid lagen bei 60% der Theorie (bezogen auf die eingesetzte Menge an Phenyl= essigsäureäthylester); in einem Versuch konnte sie sogar auf über 70% gesteigert werden.

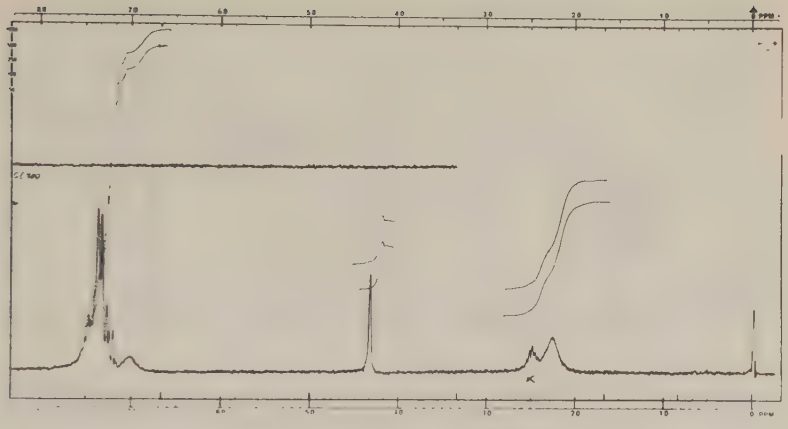


Abbildung Nr. 18 NMR-Spektrum des aus dem Hydrojodid isolierten Phenylglycinamids
Lösungsmittel: deuteriertes Dimethylsulfoxid

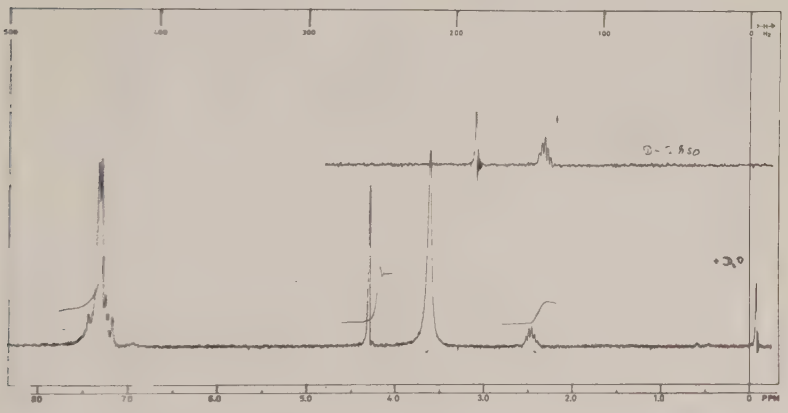


Abbildung Nr. 19 NMR-Spektrum des Phenylglycinamids nach Behandlung der Verbindung mit D_2O
Lösungsmittel: deuteriertes Dimethylsulfoxid

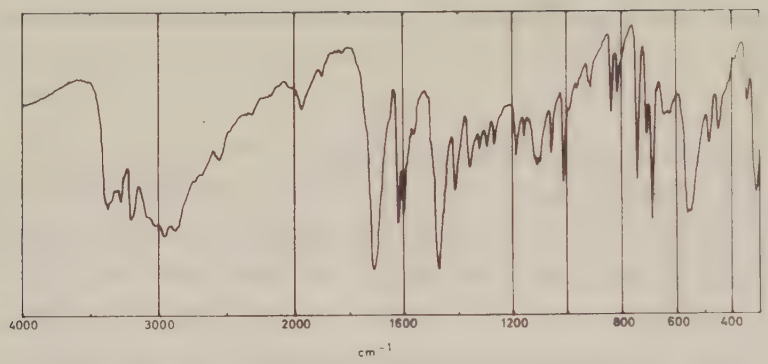


Abbildung Nr. 20 Infrarotspektrum des Phenylglycinamid-hydrochlorids (KBr-Preßling)

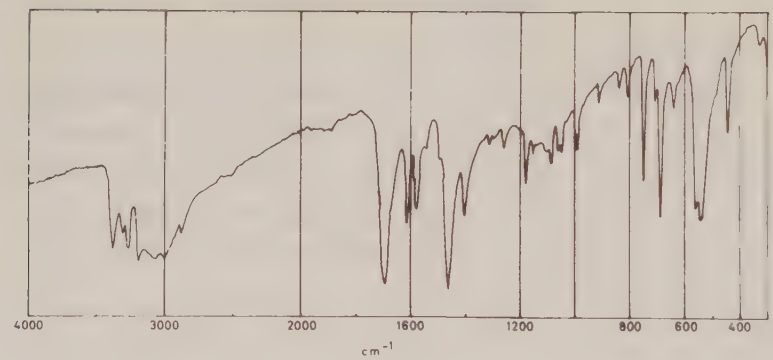


Abbildung Nr. 21 Infrarotspektrum der als Phenylglycinamid-hydrojodid identifizierten Substanz (KBr-Preßling)

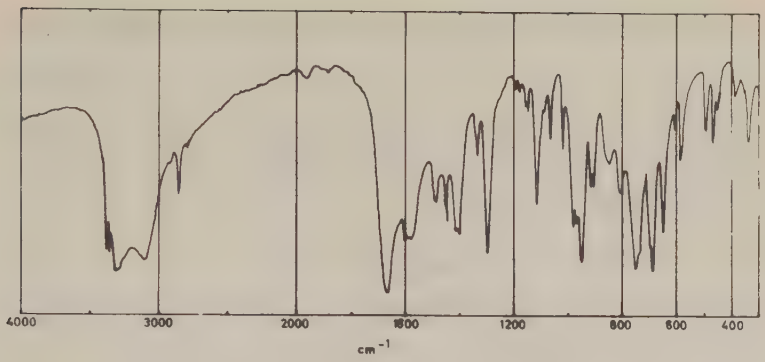


Abbildung Nr. 22 Infrarotspektrum des Phenylglycinamids (KBr-Preßling)

Um Information über das Primärprodukt der Reaktion zu erhalten, wurde in einem Versuch das Reaktionsgemisch sofort nach der Umsetzung des gesamten Stickstofftrijodids mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Anschließend wurde bei -90°C das Ammoniak am Hochvakuum abgepumpt. Nach Zugabe von Äthanol wurde das Reaktionsprodukt langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Dabei kam es jedoch zu einer starken Jodabspaltung, so daß es nicht gelang, ein Zwischenprodukt zu fassen.

1.3.4.3. Umsetzungen von Phenylessigsäuremethylester und Phenylacetamid mit dem Stickstofftrijodid

Zum Vergleich wurde auch Phenylessigsäuremethylester mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Der Versuch wurde ganz analog den oben beschriebenen Umsetzungen mit dem Äthylester durchgeführt. Auch hierbei wurde das Hydrojodid des Phenylglycinamids isoliert.

Der Versuch, Phenylessigsäureamid mit Stickstofftrijodid-
-3-Ammoniak zur Reaktion zu bringen, scheiterte. Das Stick=
stofftrijodid setzte sich auch im Verlauf einer Woche nicht
um. Nach Beendigung des Versuches konnte das Amid unverän=
dert zurückgewonnen werden.

1.3.4.4. Diskussion der Ergebnisse

Die durchgeführten Umsetzungsversuche mit den Phenylessig=
säurederivaten zeigen, daß bei der Reaktion der Ester mit
Monojodamin erwartungsgemäß die Methylengruppe reagiert.
Als Primärschritt muß eine Jodierung zum α-Jod-phenylessig=
säureester angenommen werden. Dieses Jodierungsprodukt konn=
te wegen seiner Instabilität nicht isoliert werden. Dem
Primärschritt schließen sich durch Reaktion mit dem Lösungs=
mittel die Amidbildung und die Ammonolyse zur entsprechen=
den Aminoverbindung an.
Bemerkenswert ist, daß im Gegensatz zu den Estern der Phe=
nylessigsäure das Phenylacetamid nicht mit dem Monojodamin
reagiert. Eine analoge Beobachtung machte ENGELHARDT (15)
bei den Derivaten der Maleinsäure: Auch hier reagierte der
Äthylester im Gegensatz zum Carbonsäureamid mit dem Stick=
stofftrijodid.

1.3.5. Umsetzungen von Phenol mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak

WILLGERODT (58) berichtete schon 1888, daß Phenole in alkoholisch-wäßriger Ammoniaklösung durch Jodstickstoff jodiert werden (siehe Abschnitt 1.2.1., Seite 4).

Es sollte nun untersucht werden, ob Phenol auch mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak jodiert werden kann. Bei einem entsprechenden Versuch kamen äquimolare Mengen an Phenol und aktivem Jod zur Umsetzung. Innerhalb von vier Stunden nach Zusammengabe der Reaktionspartner setzte sich das gesamte Stickstofftrijodid-3-Ammoniak um. Die Lösung nahm eine schmutzig grünbraune Farbe an, war aber klar. Drei Tage nach Reaktionsbeginn wurde das Ammoniak abdestilliert; es blieb dabei eine etwas schmierige, schmutzig graugrüne Substanz zurück. Aus diesem Reaktionsprodukt konnte durch wiederholtes Behandeln mit Ligroin ein weißes, kristallines Produkt isoliert werden, das einen Schmelzpunkt von 61 bis 62°C zeigte. Durch Umkristallisation der Substanz aus Wasser erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 92 bis 94°C.

Die Elementaranalyse erbrachte folgende Ergebnisse:

Element	I.	II.	berechnet für C_6H_5JO
Kohlenstoff	32,47%	32,90%	32,70%
Wasserstoff	2,11%	2,10%	2,27%
Jod	57,42%	58,19%	57,76%
Sauerstoff	8,00% +)	6,81% +)	7,27%

+) Differenz zu 100%

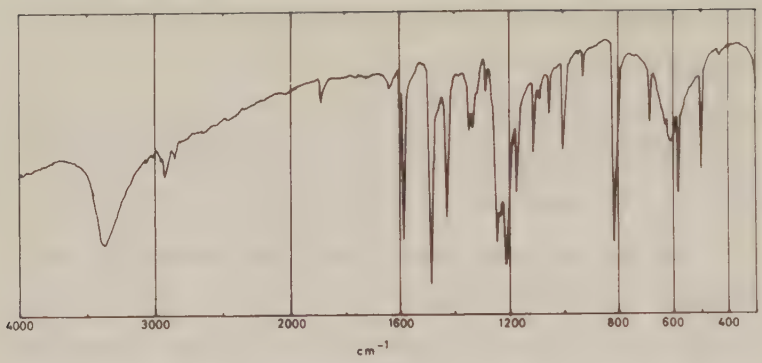


Abbildung Nr. 23 Infrarotspektrum des als p-Jodphenol identifizierten Reaktionsproduktes (KBr-Preßling)

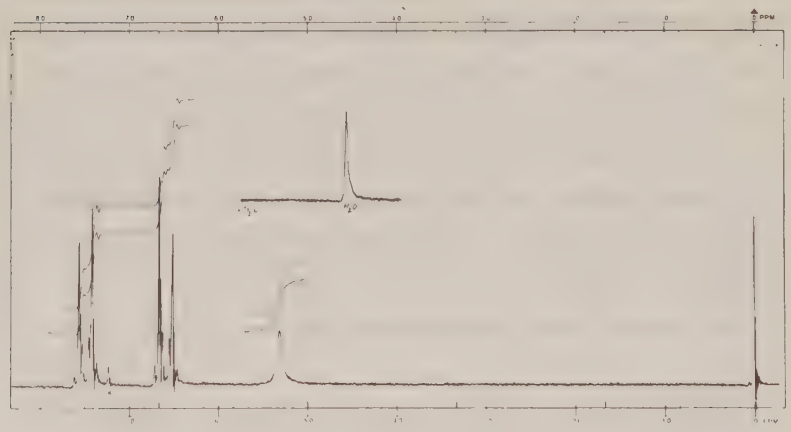


Abbildung Nr. 24 NMR-Spektrum des als p-Jodphenol identifizierten Reaktionsproduktes
Lösungsmittel: Deuterio-chloroform

Hiernach handelt es sich bei der isolierten Substanz um ein Jodphenol; der Schmelzpunkt spricht für das p-Jodphenol. Auch das Infrarotspektrum (Abb.23, Seite 58; vergleich DMS-Kartei Nr. 3361) sowie das NMR-Spektrum (Abb.24, Seite 58) bestätigen diese Annahme. Die Ausbeute des noch nicht aus Wasser umkristallisierten Produktes lag nahe 60% der Theorie.

Eine farblose, kristalline Nachfällung aus der Ligroinlösung zeigte ein anderes als das oben beschriebene Schmelzverhalten. Diese Substanz wurde bei etwa 80°C schmierig und schmolz teilweise unterhalb 100°C, die letzten Anteile schmolzen jedoch erst bei 154°C. Da der Schmelzpunkt von 2,4,6-Trijodphenol mit 156 bis 158°C angegeben wird (55), ist es wahrscheinlich, daß als weiteres Jodierungsprodukt auch das Trijodphenol angefallen ist.

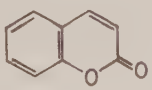
Es wurde daner in einer weiteren Umsetzung versucht, Phenol mit der dreifachen Menge an Monojodamin zur Reaktion zu bringen. Hierbei kam es jedoch nicht zu einer völligen Umsetzung des eingesetzten Stickstofftrijodid-3-Ammoniaks.

Auch ein Versuch, Anilin, also das Stickstoffanalogon des Phenols, mit Stickstofftrijodid in flüssigem Ammoniak umzusetzen, blieb erfolglos.

1.3.6. Umsetzungen von Cumarin mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak

Wie die Umsetzungsversuche der Diäthylester von Malein- und Fumarsäure mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak (Abschnitt 1.2.3., Seite 13) zeigten, reagiert die trans-Form des Äthylendicarbonsäureesters nur unter Amidbildung, während die cis-Form - also der Maleinsäurediäthylester - neben der Substitution der zwei Wasserstoffatome durch Jod und eine Aminogruppe unter Imidbildung zum α-Amino-α'-jod-maleinimid reagiert. Möglicherweise ist also für eine Additionsreaktion des Monojodamins an ungesättigten Verbindungen die cis-Konfiguration des Olefins nötig.

Aus diesem Grunde sollten nun auch andere ungesättigte Verbindungen mit cis-Konfiguration mit einer Suspension von Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak umgesetzt werden. Hierfür bot sich wegen seiner guten Löslichkeit das Cumarin (o-Hydroxyzimtsäurelacton) an.



Cumarin

In einem Vorversuch wurde festgestellt, daß Cumarin im Verlauf von vierzehn Tagen mit flüssigem Ammoniak selbst nicht reagiert (vergleiche (22)).

Bei den Umsetzungen mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak wurden äquimolare Mengen an Cumarin und Monojodamin eingesetzt. Die Reaktion lief binnen einiger Stunden - im allgemeinen im Verlauf einer Nacht - ab. Es resultierte eine dunkelrot-

braune klare Lösung, die am Rande in der Durchsicht gelb=grün war. Bei stärker konzentrierten Lösungen trat nach einigen weiteren Stunden ein gelber Niederschlag auf und es bildete sich oft eine gelbe feste Kruste. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks - die Zeit zwischen der beendeten Umsetzung des Stickstofftrijodids und dem Beginn des Abdampfens variierte zwischen wenigen Stunden und zehn Tagen, ohne einen Einfluß auf das Umsetzungsergebnis zu haben - wurde der Rückstand am Vakuum getrocknet. Es hinterblieb eine pulvrige gelbe Substanz.

Die Aufarbeitung dieses Reaktionsproduktes bereitete einige Schwierigkeiten. Zur Herauslösung des Ammoniumjodids erschien die Behandlung des Produktes mit Wasser am sinnvollsten; dies scheitert jedoch daran, daß die Substanz bei Gegenwart von Wasser schmierig wird und sich nur wenig löst. In organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Acetylaceton, Methylisobutylketon, Tetrahydrofuran, Orthoameisensäureester, Alkoholen und primären Aminen löst sich die Substanz glatt mit gelber Farbe. Durch Versetzen dieser Lösungen mit Wasser gelang es aber nicht, wieder eine Fällung zu erlangen. Bei Zugabe von Diäthyläther, in dem das Reaktionsprodukt schwerlöslich ist, fiel wieder ein Gemisch von Ammoniumjodid und dem organischen Reaktionsprodukt aus. Beim Abziehen der Lösungsmittel blieb in allen Versuchen eine schmierige Substanz zurück. Es zeigte sich schließlich, daß sich das gesamte Reaktionsprodukt in ammoniakhaltigem Wasser mit gelber Farbe löst. Beim Verdünnen dieser Lösungen kommt es dann zu Fällungen, die allerdings vielfach ölig werden. Auf

diese Weise wurden aber schließlich von Ammoniumjodid be= freite gelbe Produkte erhalten (Substanz A). Die wäßrig-am= moniakalischen Lösungen färbten sich nach einiger Zeit grün und es trat ein erneuter Niederschlag auf (Substanz B), der mit dem ersten Produkt nicht identisch war.

Substanz B ist aus Äthanol umkristallisierbar und fällt in Form weißer, nadeliger Kristalle an. Der Schmelzpunkt liegt bei 163 - 164°C.

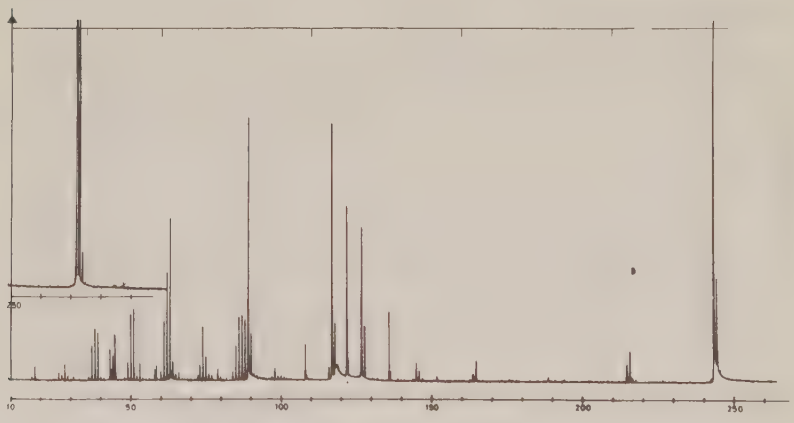


Abbildung Nr. 25 Massenspektrum der Substanz B

Im Massenspektrum (Abb.25) tritt als höchste Masse der Wert 272 auf. Es handelt sich hierbei offensichtlich um das Mole= kulargewicht und nicht um ein Bruchstück des Moleküls. Im Infrarotspektrum sind keine N-H - Frequenzen zu erkennen (Abb.26, Seite 63). Auch analytisch ist kein Stickstoff nach= zuweisen. Die Elementaranalyse erbrachte folgende Ergebnisse:

Element	I.	II.	III.	berechnet für $C_9H_5JO_2$
Kohlenstoff	39,22%	40,50%	39,95%	39,70%
Wasserstoff	2,42%	1,79%	1,80%	1,84%
Jod	-	-	46,79%	46,70%
Sauerstoff	-	-	11,46%+)	11,76%

+) Differenz zu 100%

Sie zeigt damit ein Jodierungsprodukt des Cumarins an.

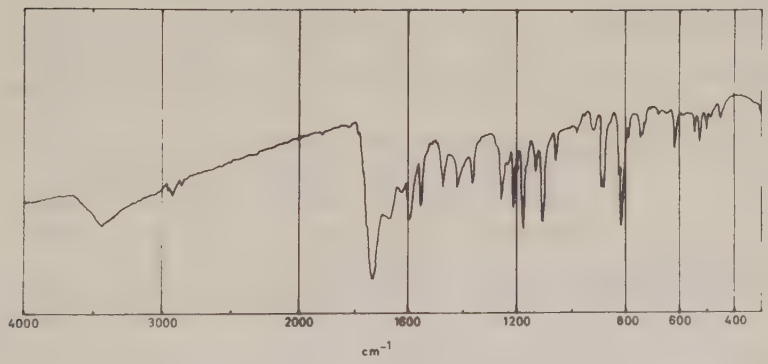
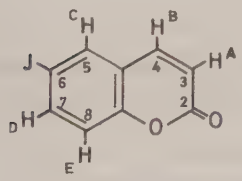
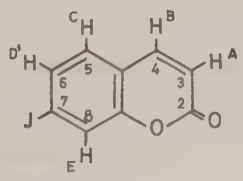


Abbildung Nr. 26 Infrarotspektrum der Substanz B (KBr-Preßling)

Das NMR-Spektrum (Abb.27, Seite 64) läßt den Schluß zu, daß das Jod in 6- oder 7-Stellung am Cumarin substituiert wird.



(XXX)



(XXXI)

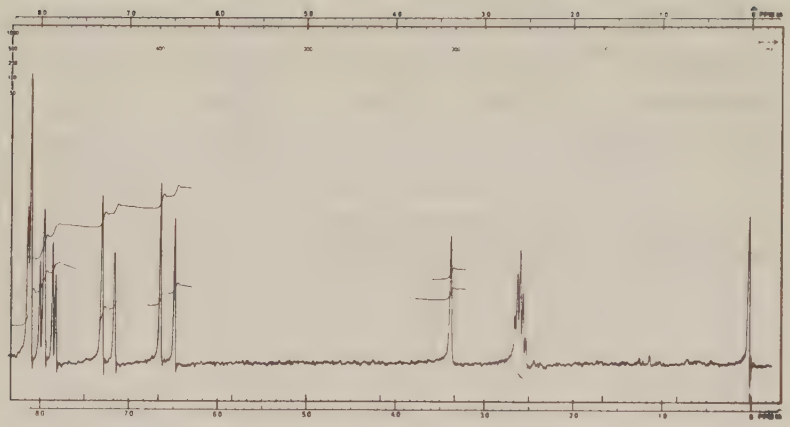


Abbildung Nr. 27 NMR-Spektrum der Substanz B
Lösungsmittel: deuteriertes Dimethylsulfoxid (bei δ = 2,6 und 3,4 ppm Verunreinigungen)

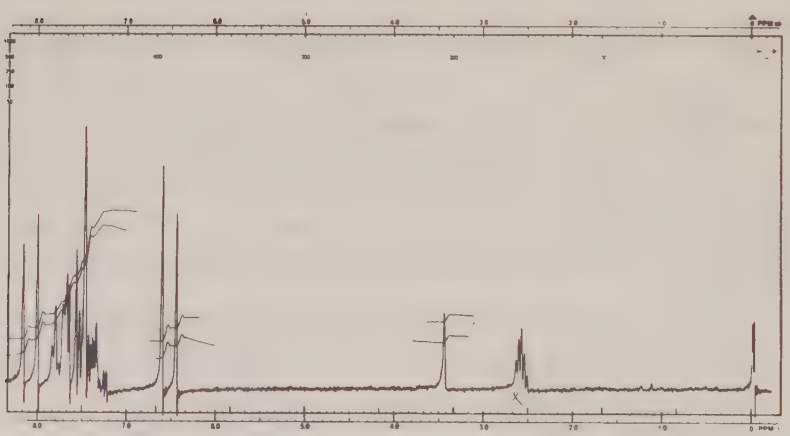


Abbildung Nr. 28 NMR-Spektrum des Cumarins
Lösungsmittel: deuteriertes Dimethylsulfoxid (bei δ = 2,6 und 3,4 ppm Verunreinigungen)

Die Banden der Protonen A und B (in 3- und 4-Stellung), die durch Kopplung (J = 10 Hz) jeweils in ein Dublett aufgespalten sind, zeigen folgende chemische Verschiebungen:

Proton A (in 3-Stellung): δ = 6,52 ppm

Proton B (in 4-Stellung): δ = 8,08 ppm

Diese Zuordnung wird durch ein Vergleichsspektrum des Cumarins (Abb.28, Seite 64) bestätigt (siehe hierzu auch (2) und (49)). Bei den verbleibenen drei Protonen wäre im Falle der Formel XXX für das Proton E ein Dublett zu erwarten, da es nur mit dem orthoständigen Proton D koppelt (die geringe p-Kopplung mit C dürfte in diesem Übersichtsspektrum nicht sichtbar sein). Das bei δ = 7,25 ppm auftretende Dublett (J = 8,5 Hz) müßte diesem Proton zugeordnet werden. Das korrespondierende Dublett des Protons D ist durch die meta-Kopplung mit C (J = 2 Hz) nochmals aufgespalten und tritt im Bereich von δ = 7,85 bis 8,05 ppm als Quadruplett auf. Es überlagert damit die eine Bande des Protons B. Die andere Bande dieses Dubletts wird durch das Signal von C, welches nur mit dem meta-ständigen Proton D koppelt, überlagert. Im Falle der Formel XXXI, dem 7-Jodcumarin, wäre eine ähnliche Deutung möglich. Es wären die folgenden Zuordnungen zu treffen: Dem Proton C wäre das Dublett bei δ = 7,25 ppm, dem Proton D' das Quadruplett bei δ = 7,95 ppm und dem Proton E das Signal bei δ = 8,2 ppm zuzuordnen. Hierbei müssen natürlich auch die oben erwähnten Überlagerungen berücksichtigt werden. Eine Entscheidung für eine der beiden Möglichkeiten ist auf Grund des NMR-Spektrums nur bei Kenntnis der theoretischen chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonen

möglich.

Auf Grund des ermittelten Schmelzpunktes von 163 - 164°C handelt es sich bei Substanz B offensichtlich um das 6-Jodcumarin. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung ist in der Literatur (10, 11, 40, 48) mit Werten zwischen 163 und 165°C angegeben. Eine Angabe des Schmelzpunktes für das 7-Jodcumarin wurde nicht gefunden.

Die Identifizierung der gelben Substanz A erwies sich als schwierig. Wegen ihrer Unlöslichkeit gelang es nicht, sie umzukristallisieren.

Elementaranalysen lieferten folgende Ergebnisse:

Element	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	-	37,30%	37,83%	37,42%
Wasserstoff	-	2,61%	2,84%	2,38%
Stickstoff	5,95%	6,14%	6,11%	5,85%
Jod	-	38,94%	38,78%	-

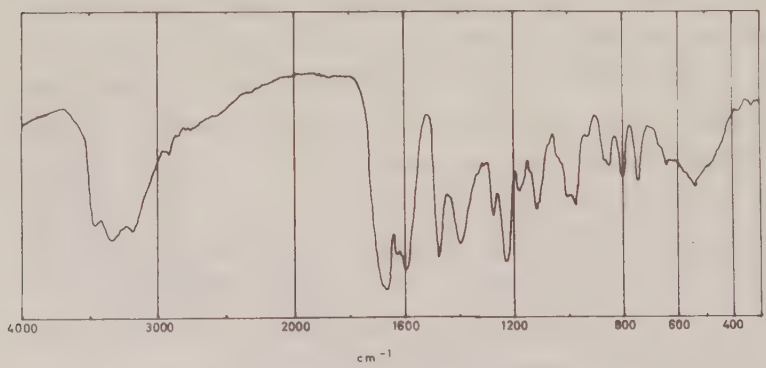


Abbildung Nr. 29 Infrarotspektrum der Substanz A (KBr-Preßling)

Durch Vergleich der Infrarotspektren (Abb.29, Seite 66) der bei den einzelnen Versuchen anfallenden Produkte schien es wahrscheinlich, daß es sich um eine einheitliche Substanz handelt.

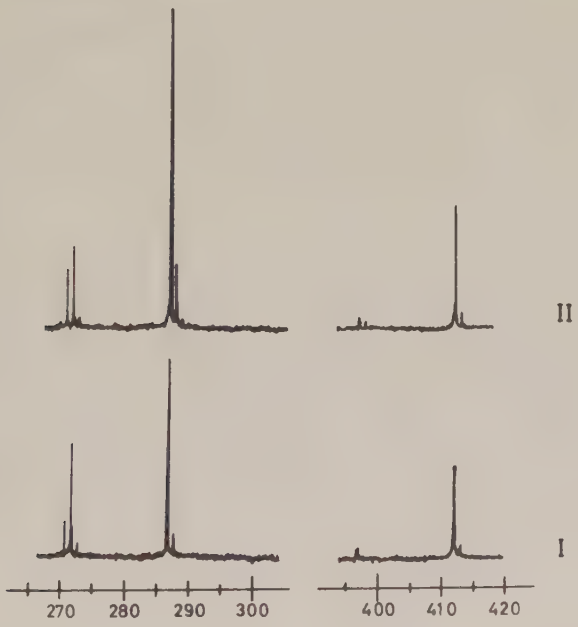


Abbildung Nr. 30 Ausschnitte aus dem Massenspektrum der Substanz B. Die Spektren I und II wurden kurz nacheinander aufgezeichnet

Das im Massenspektrum ermittelte Molekulargewicht von M = 412 g/Mol war jedoch mit diesem Ergebnis nicht in Einklang zu bringen. Wurde kurz nach der Aufnahme eines Massenspektrums die Aufzeichnung bei unwesentlicher Druck- und Temperaturveränderung wiederholt (Abb.30), so zeigte sich bei der

Massenzahl 287 eine gegenüber den anderen Banden abweichende Verstärkung des Signals; außerdem wurde das Signal für die Masse 272 deutlich schwächer. Offensichtlich verdampft hier eine zweite Substanz mit dem Molekulargewicht M = 287 g/Mol nach einiger Zeit stärker als bei der ersten Aufnahme des Spektrums. Vorausgesetzt, daß es sich bei dem Signal 272 im Massenspektrum nicht um ein Zersetzungsprodukt einer dieser beiden Verbindungen handelt, würde Substanz A auch noch Jod=cumarin enthalten. Eine Auftrennung in die einzelnen Ver=bindungen gelang bisher nicht.

Es sei nur noch vermerkt, daß das bei der Umsetzung des Cu=marins erwartete Reaktionsprodukt, also ein jodiertes und aminiertes Cumarin (am wahrscheinlichsten wäre das 3-Amino--4-jodcumarin), das Molekulargewicht M = 287 g/Mol hätte. Möglicherweise ist diese Verbindung also entstanden und in Substanz A enthalten, sie konnte jedoch nicht von anderen Reaktionsprodukten getrennt werden.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1. Spezielle Apparaturen

2.1.1. Allgemeines

Für die vorliegende Arbeit wurde als Grundausrüstung eine übliche Hochvakuumapparatur aus Duranglas verwendet. Zur Erzeugung des Vakuums diente eine zweistufige Öldrehschieberpumpe („trivac D 3" der Firma Leybolds Nachfolger, Köln). Das hiermit erreichte Vakuum lag bei $2 \cdot 10^{-4}$ Torr. An der Hochvakuumapparatur waren zwei Kühlfallen zur Aufnahme kondensierbarer Gase, Manometer zur Druckmessung und ein Ammoniakvorkondensationsgefäß mit Quecksilberüberdruckventil vorgesehen. Das Zweischenkelgefäß (15, 18), welches zum Auswaschen des Stickstofftrijodid-3-Ammoniaks und anderer Substanzen mit flüssigem Ammoniak diente, war über einen Schliff direkt mit einem Verteilerstück verbunden, das Zuleitungen für Ammoniak und Stickstoff sowie ein Überdruckventil enthielt. Der Aufbau der Hochvakuumapparatur ist im Einzelnen schon früher beschrieben worden (18).

Als Kühlbäder wurden entweder flüssiger Stickstoff selbst oder Methanol, welches mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde, verwendet. Für alle Versuche, die bei konstanter tiefer Temperatur durchgeführt werden mußten, wurde ein Tieftemperaturthermostat benutzt, wie er von ENGELHARDT und JANDER (16) beschrieben wurde.

2.1.2. Das Reaktionsgefäß

Als Reaktionsgefäß für die Umsetzungen des Stickstofftrijodid-3-Ammoniaks mit den organischen Verbindungen in flüssigem Ammoniak diente ein 1/2 l-Dreihalskolben mit einem KPG-Rührer und stufenlos regelbarem Rührmotor, einem Tropftrichter mit Druckausgleich (bei Umsetzung von Flüssigkeiten) und einem Rückflußkühler („Dimrothkühler"). Die Schlange des Kühlers wurde mit Kühlsole (Methanol) von etwa $-55^{\circ}C$ aus einem Kältethermostaten (der Firma Colora Meßtechnik, Lorch - Württ., vom Typ KT 80-8002) beschickt.

2.1.3. Sonstige Geräte

Zur Vermessung der Absorptionsspektren im Wellenzahlbereich von 4000 bis 300 cm^{-1} wurde ein „Infrared Spectrophotometer IR 10" der Firma Beckman verwandt.
Die Protonenkernresonanzspektren wurden mit einem Varian A 60 A und die Massenspektren mit einem Varian M 66 bzw. einem CH 7 Varian-MAT aufgenommen.

2.2. Versuchsbeschreibungen

2.2.1. Verwendete Substanzen

Der als Inertgas verwandte Stickstoff wurde über eine übliche Gasreinigung (beheizter Kupferturm, Silikagel, Magnesiumperchlorat und Phosphorpentoxid) von Sauerstoffresten befreit und getrocknet. Die Trocknung des Ammoniaks erfolgte mittels Durchleiten durch festes Kaliumhydroxid und anschließender Vorkondensation über metallischem Natrium. Das Jod

zur Darstellung des Stickstofftrijodid-3-Ammoniaks stammte von der Firma Merck AG, Darmstadt (p.a., zweifach sublimiert), ebenso die Äthylester der Malonsäure, Acetessigsäure und Phenylessigsäure. Der Phenylessigsäuremethylester wurde bei der Firma Fluka AG, Buchs SG/Schweiz hergestellt. Die genannten Ester wurden vor der Verwendung fraktioniert destilliert. Das verwendete Cumarin (Firma Merck AG) und das Phenylessigsäureamid (Firma Fluka AG) wurden aus Äthanol umkristallisiert, während das Phenol als p.a. Substanz erworben wurde (Firma Merck AG) und so zur Anwendung kam.

2.2.2. Herstellung des Malonsäurediamids und seiner Derivate

Das Malonsäurediamid wurde nach FREUND (21) aus konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung und Malonsäurediäthylester hergestellt.

Die Gewinnung des Dijodmalonsäurediamids gelang wie schon früher berichtet (18) durch Einwirkung von elementarem Jod und Jodsäure in der Wärme auf eine wäßrige Lösung des Malonsäurediamids. Es entsteht dabei eine kristalline gelbe Substanz folgender Zusammensetzung:

Element	I.	II.	berechnet für $C_3H_4J_2N_2O_2$
Kohlenstoff	9,87%	10,33%	10,17%
Wasserstoff	1,07%	1,23%	1,13%
Stickstoff	7,85%	7,72%	7,91%
Jod	71,49%	71,09%	71,75%
Sauerstoff	9,72% +)	9,63% +)	9,04%

+) Differenz zu 100%

Der Schmelzpunkt liegt bei 205°C, oberhalb 165°C beginnt die Verbindung sich jedoch schon zu zersetzen. Diese Angaben stimmen weitgehend mit den Ergebnissen von AVASARE, SHAH und SHAH (1) überein, die das Dijodmalonsäurediamid in analoger Weise - jedoch mit Eisessig als Lösungsmittel - synthetisierten. Das Massenspektrum der Jodverbindung zeigt nicht das erwartete Molekulargewicht von M = 354 g/Mol, vielmehr erscheint das höchste Signal bei der Massenzahl 311. Offensichtlich handelt es sich hier um das Bruchstück $(C_2H_3J_2NO)^+$, das durch Abspaltung der Gruppe CONH entstand. Eine ähnliche Abspaltung ist auch bei anderen Derivaten des Malonsäurediamids zu beobachten (siehe diesen Abschnitt Seite 73).

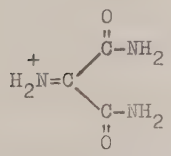
Versuche, das Diaminomalonsäurediamid nach einer Vorschrift von CONRAD und BRÜCKNER (7) herzustellen waren praktisch erfolglos. Hierbei sollte der Dibrommalonsäurediäthylester - der durch Bromierung des Malonsäureesters bei UV-Licht ohne äußere Wärmezufuhr synthetisierbar ist (7) - mit einer konzentrierten alkoholischen Ammoniaklösung in der Kälte versetzt werden. Dabei entstanden in eigenen Versuchen jedoch neben Dibromacetamid nur braune, nicht identifizierte Produkte. Lediglich bei einem Versuch fielen wenige weiße Kristalle an, bei denen es sich offensichtlich um das Diaminomalonsäurediamid handelte. In einigen Fällen konnte auch etwas Iminomalonsäurediamid isoliert werden.

Für den im Abschnitt 1.3.2. beschriebenen Versuch wurde daher das bei Umsetzungen von Malonsäurediäthylester mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak erhaltene Diaminomalonsäure-

diamid benutzt. Zur Feststellung der Identität dieser Sub=stanz wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:
Ein Schmelzpunkt konnte nicht ermittelt werden, die Verbin=dung bräunt sich beim Erwärmen auf etwa 150°C und zersetzt sich dann oberhalb 170°C völlig (vergleiche (7)). Bei Ele=mentaranalysen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

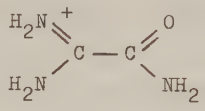
Element	I.	II.	III.	IV.	berechnet für $C_3H_8N_4O_2$
Kohlenstoff	-	-	27,85%	27,50%	27,27%
Wasserstoff	-	-	6,25%	6,15%	6,06%
Stickstoff	41,75%	41,50%	41,43%	41,16%	42,42%

Bei längerem Erwärmen auf 90 - 100°C soll sich nach CONRAD und BRÜCKNER (7) unter Abspaltung von Ammoniak das Imino=malonsäurediamid bilden. Die theoretische Gewichtsabnahme beträgt dafür 12,88%. Entsprechende eigene Versuche liefer=ten einen Wert von 12,8%. Massenspektroskopische Untersu=chungen (Abb.31, 32) zeigten für beide Substanzen - also für das Diaminomalonsäurediamid (M = 132 g/Mol) und für die ent=sprechende Iminoverbindung (M = 115 g/Mol) - praktisch das gleiche Bild. Das Signal mit der höchsten Massenzahl er=scheint jeweils mit geringer In=tensität bei 116. Es muß sich hier um das in Formel XXXII dargestell=te Ion handeln. In den Massenspek=tren treten jeweils die Massen 28, 44 und 72 als Hauptbruch=stücke auf (vergleiche Seite 22). Beim Spektrum der Diamino=verbindung erscheint jedoch zusätzlich ein schwaches Signal bei der Massenzahl 88. Dies entspräche einer Bruttoformel



(XXXII)

von $C_2H_6N_3O$ (siehe Formel XXXIII), also einer Verbindung, die sich vom Diaminomalonsäurediamid ableiten ließe.



(XXXIII)

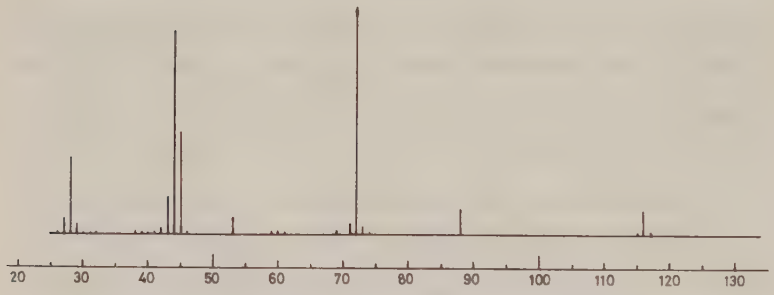


Abbildung Nr. 31 Massenspektrum des Diaminomalonsäurediamids

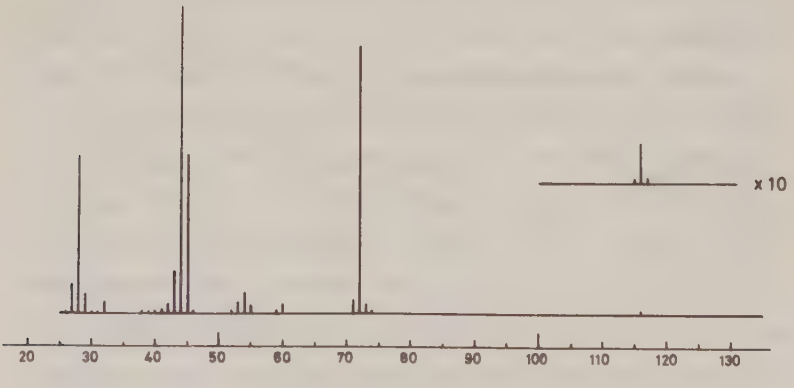


Abbildung Nr. 32 Massenspektrum des Iminomalonsäurediamids

2.2.3. Herstellung von Vergleichssubstanzen

Das zu Vergleichszwecken benötigte Tetrajodmethan konnte nach einer Vorschrift von MCARTHUR und SIMONS (31) aus Äthyljodid und Tetrachlormethan bei Gegenwart von Aluminiumchlorid hergestellt werden. Es handelt sich hierbei um eine dunkelrote, leicht zersetzliche Substanz, die jedoch im geschlossenen Gefäß unter Stickstoff längere Zeit bei -30°C gelagert werden konnte.

Das zur Identifizierung der im Abschnitt 1.3.4.2. beschriebenen Substanz benötigte α-Aminophenylessigsäureamid (Phenylglycinamid) läßt sich am besten über das Phenylaminoacetonitril (C_6H_5-CH(NH_2)-CN) synthetisieren. Letzteres läßt sich nach verschiedenen Vorschriften herstellen (12, 33, 44, 50, 63, 64). Verwandt wurde das Verfahren von ZELINSKY und STADNIKOW (63), das ebenso wie die meisten der anderen zitierten Methoden auf einer STRECKER-Synthese beruht. Hiernach wurde Benzaldehyd mittels Ammoniumchlorid und Kaliumcyanid in Methanol/Wasser in das Aminonitril übergeführt. Aus diesem konnte dann durch Übergießen mit konzentrierter Salzsäure das Phenylglycinamid-hydrochlorid gewonnen werden (12, 50). Die freie Base war hieraus durch Umsetzung mit frisch gefälltem Silberoxid erhältlich.

2.2.4. Darstellung des Stickstofftrijodid-3-Ammoniaks

Bei Versuchen, in denen von Ammoniumjodid befreite Reaktionsmischungen erwünscht waren, wurde das Stickstofftrijodid-3--Ammoniak durch Aufkondensieren von Ammoniak auf Jod gewonnen und durch drei- bis viermaliges Auswaschen mit flüssigem

Ammoniak im Zweischenkelgefäß weitgehend vom mitentstandenen Ammoniumjodid befreit (24, 26). Hierbei kommt es jedoch zu einem Verlust an Stickstofftrijodid-3-Ammoniak. Da es erforderlich war, definierte Mengen der Stickstoff-Jod-Verbindung zur Umsetzung zu bringen, mußte die Menge des beim Abdampfen des Waschammoniaks zurückbleibenen Jods titrimetrisch ermittelt werden. Aus dem erhaltenen Wert ließ sich die Größe des Verlustes an Stickstofftrijodid berechnen (vergleiche Abschnitt 1.3.1.5., Seite 26).

Im allgemeinen wurde jedoch auf ein Auswaschen des Ammoniumjodids verzichtet und daher das Stickstofftrijodid-3-Ammoniak unter Rühren und Stickstoffspülung durch Zugabe von flüssigem Ammoniak zu der berechneten Jodmenge im Reaktionsgefäß direkt gebildet. Dies hatte den Vorteil, daß erstens genau bekannte Mengen der Stickstoff-Jod-Verbindung vorlagen, und daß zweitens größere Mengen hergestellt werden konnten. Damit das zwischen Jod und Stickstofftrijodid in flüssigem Ammoniak herrschende Gleichgewicht (Gleichung I, Seite 1) weitgehend auf der Seite der Stickstoff-Jod-Verbindung lag, wurde ein großer Ammoniaküberschuß gewählt. Hierdurch wurde einer Rückbildung von elementarem Jod aus dem Stickstofftrijodid-3-Ammoniak begegnet.

2.2.5. Experimente

Bei den Reaktionen mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak wurde nach der Herstellung der Stickstoff-Jod-Verbindung unter ständigem Rühren die berechnete Menge der entsprechenden Flüssigkeit tropfenweise in das Reaktionsgefäß gegeben. Die

Festsubstanzen wurden unter Stickstoffspülung portionsweise hinzugegeben. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurde das Ammoniak bei Raumtemperatur abgedampft, und der Rückstand am Wasserstrahlvakuum weitgehend von noch anhaftenem Ammoniak befreit. Die verschiedenen Methoden der Aufarbeitung wurden schon in den entsprechenden Abschnitten der vorliegenden Arbeit beschrieben.

2.2.5.1. Umsetzungen mit reinem flüssigen Ammoniak

Dijodmalonsäurediamid (vergleiche Abschnitt 1.3.1.2.)

Es wurden 26,5 g (0,075 Mol) in 120 ml flüssigem Ammoniak gelöst. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels (nach 66 Stunden Reaktionszeit) wurde versucht, das Ammoniumjodid aus dem erhaltenen Produkt auszuwaschen. Versuche mit Wasser, Alkoholen und Aceton waren unbefriedigend, während mit flüssigem Ammoniak (im Zweischenkelgefäß) das beschriebene weiße Produkt in einer Ausbeute von annähernd 5 g isoliert werden konnte. Es wurde nicht identifiziert.

Dibrommalonsäurediäthylester (vergleiche Abschnitt 1.3.1.6.)

17 g des Esters (0,053 Mol) wurden in 125 ml flüssigem Ammoniak gelöst. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das gesamte Reaktionsprodukt im Soxhlet mit Petroläther extrahiert. Aus dem Lösungsmittel konnten 3,5 g der nicht identifizierten weißen, nadelförmigen Substanz isoliert werden, die nochmals aus Petroläther umkristallisiert wurden.

2.2.5.2. Umsetzungen mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak

Malonsäurediamid (vergleiche Abschnitt 1.3.1.3.)

Zu einer Suspension des Stickstofftrijodid-3-Ammoniaks, die durch Zugabe von 150 ml flüssigem Ammoniak zu 15,25 g (0,12 Mol) Jod entstand, wurden 6,1 g (0,06 Mol) Malonsäurediamid gegeben. Das Lösungsmittel wurde nach dreitägiger Reaktions-

zeit abgedampft. Bei Auswaschversuchen zeigte sich, daß mit Äthanol ein nahezu ammoniumjodidfreies Produkt erhältlich ist. Die besten Ergebnisse lieferte jedoch das Waschen mit flüssigem Ammoniak. Das isolierte Produkt war mit dem Ammonolyseprodukt des Dijodmalonsäurediamids identisch.

Malonsäurediäthylester (vergleiche Abschnitte 1.3.1.4. und 1.3.1.5.)

Zu 11,2 g Jod wurden etwa 80 ml flüssiges Ammoniak kondensiert. Das entstandene Stickstofftrijodid-3-Ammoniak wurde viermal mit der gleichen Menge Ammoniak im Zweischenkelgefäß gewaschen. Der Rückstand dieser Waschlösungen wurde in Wasser gelöst bis zu einer Gesamtmenge von 100 ml. Bei Titration des fünften Teils (20 ml) dieser Lösung mit 0,1-normaler Natriumthiosulfatlösung wurden 6,5 ml verbraucht; dies entspricht - berechnet für die Gesamtlösung - einem Jodgehalt von etwa 420 mg. Da nach Gleichung I die Hälfte dieses Jods aus zersetztem Stickstofftrijodid stammt, beträgt die Menge des verbliebenen aktiven Jods annähernd 5,4 g (0,0425 Mol). Somit wurden zu der Suspension des ausgewaschenen Stickstofftrijodid-3-Ammoniaks 6,8 g (≙ 6,45 ml ≙ 0,0425 Mol) Malonsäurediäthylester gegeben. Wie schon beschrieben, wurde die Reaktionslösung nach erfolgter Umsetzung eingefroren und das Lösungsmittel abgedampft.

Bei den im Abschnitt 1.3.1.4. beschriebenen Versuchen kamen analoge Mengen an Ausgangssubstanzen zur Umsetzung, nur daß hier auf ein Auswaschen des Stickstofftrijodids verzichtet wurde.

Bei dem Versuch, in welchem Malonsäurediäthylester und Monojodamin in einem Molverhältnis wie 1 : 2 zur Umsetzung kamen (Seite 29), wurde von folgendem Ansatz ausgegangen:
Zu 15,3 g Jod wurden etwa 110 ml Ammoniak kondensiert. Durch viermaliges Auswaschen des entstandenen Stickstofftrijodid-3-Ammoniaks kam es zu einem Verlust von 400 mg aktiven Jods, so daß im verbliebenen Stickstofftrijodid 7,2 g (0,0567 Mol) Halogen enthalten waren. Es wurden dann dementsprechend

4,55 g (≙ 4,3 ml ≙ 0,0284 Mol) Malonsäurediäthylester umgesetzt.

Diaminomalonsäurediamid (vergleiche Abschnitt 1.3.2.)

70 ml flüssiges Ammoniak wurden zu 1,38 g (0,0109 Mol) Jod gegeben, und nach Bildung der Stickstoff-Jod-Verbindung wurden 0,69 g (0,0052 Mol) Diaminomalonsäurediamid hinzugefügt. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks (20 Stunden Reaktionszeit) wurde der jodhaltige Rückstand mit wenig Wasser versetzt und filtriert. Es konnten so 0,3 g Oxalsäurediamid isoliert werden. Titrationen der auf 100 ml aufgefüllten und praktisch neutralen Lösung mit 0,1-normaler Natriumthiosulfatlösung und anschließend mit 0,1-normaler Silbernitratlösung (potentiometrisch) lieferten die folgenden Resultate:

Analysenlösung (ml)	10	10	10	Mittelwert
a.) 0,1n $Na_2S_2O_3$ (ml)	3,87	3,80	3,83	3,83
b.) 0,1n $AgNO_3$ (ml)	14,74	14,77	14,75	14,75
c.) Differenz von a.) und b.)	10,87	10,97	10,92	10,92

Der bei der Titration mit 0,1-normaler Silbernitratlösung erhaltene Wert entspricht nicht unmittelbar dem Jodidgehalt, da das bei der Jodbestimmung entstandene Tetrathionat auch eine Fällung mit Silberionen gibt (23). Der Verbrauch an Normallösung muß also um den bei der Titration mit Thiosulfatlösung ermittelten Wert vermindert werden, um eine Berechnung des Jodidgehaltes zu ermöglichen. Die so ermittelte Jodidmenge muß mit dem Gewicht des eingesetzten Jods identisch sein, und bildet die Summe des in der Reaktionslösung enthaltenen und bei der Jodtitration entstandenen Jodids. Es ergeben sich also die folgenden Analysenwerte (für die Gesamtlösung):

1.) Summe Jod und Jodid: 1,386 g (eingesetztes Jod: 1,38 g).
2.) Jod: 0,486 g
3.) Jodid: 0,900 g

Nach der Reaktionsgleichung für die Bildung des Stickstoff= trijodids (Gleichung I) entstanden aus 1,38 g Jod 0,69 g Jodidionen in Form des Ammoniumjodids, während die gleiche Menge in der Stickstoff-Jod-Verbindung enthalten war. Die im Reaktionsprodukt ermittelten 0,486 g Jod entsprechen also 70% des ursprünglich aktiven Jods.

Acetessigsäureäthylester (vergleiche Abschnitt 1.3.3.2.)

Zu 40 g (0,315 Mol) Jod wurden etwa 175 ml Ammoniak gegeben. Nach Zugabe von 10 ml (≙ 10,29 g ≙ 0,079 Mol) Ester hatte sich das gesamte Stickstofftrijodid umgesetzt. Aus der nach Abdampfen des Ammoniaks erhaltenen rotorangen schmierigen Substanz konnte nach Auswaschen mit insgesamt etwa 60 ml Wasser ein Gemisch von Oxalsäurediamid und Jodoform isoliert werden. Aus diesem Gemisch konnte das Jodoform durch Lösen mit Aceton abgetrennt werden. Es wurden 3,8 g Jodoform und 1,7 g Oxamid isoliert. Aus der dunkelrotbraunen wäßrigen Lösung, die stark nach Aminen roch, kristallisierte nach einiger Zeit ungefähr 1 g Dijodacetamid.

Phenylessigsäureäthylester (vergleiche Abschnitt 1.3.4.2.)

Zu 34,5 g Jod (0,272 Mol) wurden 175 ml Ammoniak und nach einiger Zeit 22,5 ml (≙ 23,2 g ≙ 0,142 Mol) Ester gegeben. In einigen Fällen waren die Ansätze auch etwas kleiner, es kamen dabei 15 ml Ester bei 23 g Jod zur Umsetzung. Nach Ab= dampfen des Ammoniaks wurde das Reaktionsprodukt mit Äthanol extrahiert und die aus dem Lösungsmittel kristallisierte Substanz aus dem Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeuten an Phenylglycinamid-hydrojodid lagen zwischen 23,1 und 27,9 g.

Phenol (vergleiche Abschnitt 1.3.5.)

41,2 g Jod (0,325 Mol) wurden mit 140 ml Ammoniak versetzt, und zu der entstandenen Stickstofftrijodidsuspension wurden 15,3 g (0,163 Mol) Phenol gegeben. Das nach beendeter Reak= tion isolierte Produkt wurde wiederholt mit Ligroin ausge= schüttelt. Die vereinigten Lösungen wurden bis zur begin= nenden Kristallisation im Vakuumrotationsverdampfer einge=

engt. Es konnten so etwa 21 g des Rohproduktes (vom Schmelz= punkt 61 - 62°C) isoliert werden. Die weitere Reinigung des p-Jodphenols geschah durch Umkristallisation aus Wasser.

Cumarin (vergleiche Abschnitt 1.3.6.)

Hierbei wurden in allen Versuchen 26,15 g (0,206 Mol) Jod eingesetzt. Die Ammoniakmengen schwankten zwischen 110 und 175 ml. Die benötigte Cumarinmenge betrug dann 0,103 Mol, also 15 g. Die verschiedenen Aufarbeitungsversuche sind schon im Abschnitt 1.3.6. beschrieben worden.

2.3. Elementaranalytische Untersuchungen

Von den erhaltenen Substanzen wurden Stickstoffbestimmungen nach der Methode von KJELDAHL (29) durchgeführt. Hierzu wurde die eingewogene Substanz mit 96%iger Schwefelsäure und dem Reaktionsgemisch nach WIENINGER (57) aufgeschlossen. Das dabei entstandene Ammoniak (vorliegend als Ammoniumsul= fat) wurde nach Zugabe von Natronlauge zu der Reaktions= lösung in einer Destillationsapparatur nach PARNAS und WAG= NER (14) mit Wasserdampf in eine Vorlage mit einer defi= nierten Menge 0,1-normaler Schwefelsäurelösung destilliert. Die überschüssige Säure der Vorlage wurde dann in üblicher Weise mit 0,1-normaler Natronlauge zurücktitriert. Aus dem Verbrauch an 0,1-normaler Schwefelsäurelösung wurde die vor= handene Menge an Stickstoff berechnet.

Jod und Brom wurden, soweit sie ionogen vorlagen, mit einer 0,1-normalen Silbernitratlösung potentiometrisch titriert (Silber- gegen Quecksilbersulfatelektrode). Elementares Jod wurde wie schon erläutert durch Titration mit einer 0,1-nor= malen Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Gebundenes Jod wurde

mit Hilfe der Bombenmethode von WURZSCHMITT (60, 61, 62) mit Natriumperoxid und Äthylenglycol aufgeschlossen. Nach Oxydation des Jods mit Bromwasser zum Jodat, wurde die Reaktionslösung mit Kaliumjodid versetzt und das ausgeschiedene elementare Jod in beschriebener Weise titriert.

Die angeführten Elementaranalysen mit Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Halogenbestimmungen wurden in den Analysenlabors der Institute für Organische Chemie der Technischen Universität und der Freien Universität Berlin durchgeführt.

3. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Überblick über die Literatur bezüglich der Reaktionen des Stickstofftrijodids (beziehungsweise des Jods und flüssigen Ammoniaks) mit organischen Verbindungen gegeben. Diese Reaktionen wurden mit Monojodamin als reagierendes Agens gedeutet und ließen sich in ein Schema von drei unterschiedlichen Primärschritten einordnen.

Die Resultate eigener Umsetzungen des Stickstofftrijodid-3--Ammoniaks mit organischen Verbindungen sind zum überwiegenden Teil mit diesem Schema in Einklang zu bringen. So handelt es sich bei den erfolgten Reaktionen größtenteils um Jodierungen, an die sich in einigen Fällen eine Ammonolyse anschließt:

Der Phenylessigsäureäthylester setzt sich ebenso wie der Methylester in einer glatten Reaktion über die entsprechende Jodverbindung zum α-Aminophenylessigsäureamid-hydrojodid um. Mit flüssigem Ammoniak allein kommt es jedoch nicht zu einer Amidbildung. Das Phenylacetamid reagiert nicht mit dem Stickstofftrijodid-3-Ammoniak.

Auch für den Diäthylester der Malonsäure muß eine primäre Jodierung angenommen werden; an diese kann sich neben der Ammonolyse auch eine Weiterreaktion mit Monojodamin anschließen. Der Reaktionsablauf dieser Umsetzungen konnte noch nicht endgültig geklärt werden; jedoch zeigen die erzielten Resultate, daß es höchstens in untergeordneter Weise zu einem intermediären Auftreten des Malonsäurediamids und seiner Di=

jodverbindung kommen dürfte. Es wurde festgestellt, daß diese beiden Verbindungen ein anderes Verhalten gegenüber flüssigem Ammoniak und Stickstofftrijodid-3-Ammoniak zeigen, als der Malonsäurediäthylester. Daher ist anzunehmen, daß es zuerst zu einer Jodierung des Esters kommt. Die entstehenden jodierten Malonsäurediäthylester reagieren dann wahrscheinlich unter Bildung von Diaminomalonsäurediamid und Jodoform weiter. Eine weitere bei den Umsetzungen isolierte Substanz konnte nicht identifiziert werden. Es handelt sich hierbei um eine salzartige Verbindung, die offensichtlich je nach Versuchsbedingungen unterschiedliche Mengen an Jodid enthält. Das entsprechende Bromid entstand bei der Reaktion zwischen Dibrommalonsäurediäthylester mit flüssigem Ammoniak.

Der Acetessigsäureäthylester reagiert mit flüssigem Ammoniak zum 3-Aminocrotonsäureäthylester. Mit Stickstofftrijodid-3--Ammoniak kommt es - wie allgemein bei Methylketonen - zu einer Spaltung des Moleküls unter Bildung von Jodoform. Außerdem bilden sich Oxalsäurediamid und Dijodacetamid.

Phenol reagiert mit der Stickstoff-Jod-Verbindung zum p-Jodphenol. In untergeordneten Reaktionen kommt es wahrscheinlich auch zur Bildung anderer durch Jod substituierter Phenole. Ist das molare Verhältnis von aktivem Jod zu Phenol gleich 3, so findet keine vollständige Umsetzung statt. Anilin reagiert nicht mit Stickstofftrijodid.

Über Reaktionsprodukte der Umsetzung von Cumarin kann keine genaue Aussage gemacht werden. Aus dem Massenspektrum wurde geschlossen, daß ein Gemisch von zwei Substanzen entstanden

ist, die folgende Molekulargewichte haben: M_1 = 287 g/Mol und M_2 = 412 g/Mol. Es konnte nicht festgestellt werden, ob es sich bei der ersteren um ein Amino-jod-cumarin handelt, das durch eine primäre Addition von Monojodamin entstehen könnte. Daneben wurde ein Jodierungsprodukt isoliert, bei dem es sich wahrscheinlich um das 6-Jodcumarin handelt. Es ist jedoch nicht sicher, ob diese Verbindung nicht erst durch Zersetzung eines direkten Reaktionsproduktes entstanden war.

Ebenso wie bei der Umsetzung des Acetessigsäureäthylesters entsteht aus dem Diaminomalonsäurediamid Oxalsäurediamid. Diese Reaktionen sind nicht in das aufgestellte Schema der Primärreaktionen des Monojodamins mit organischen Verbindungen einzuordnen. Wahrscheinlich liegt hier eine weitere Reaktionsmöglichkeit der Stickstoff-Jod-Verbindung vor, bei der Verbindungen mit der Gruppierung -CO-$\overset{|}{\underset{|}{C}}$-CO- unter Bildung von Oxalsäurediamid gespalten werden. Genauere Aussagen über den Reaktionsablauf sind noch nicht möglich.

4. LITERATURVERZEICHNIS

(1) M.D. AVASARE, M.L. SHAH, C.J. SHAH,
J. indian chem. Soc. 26 (1949) 575

(2) N.S. BHACCA, D.P. HOLLIS, L.F. JOHNSON, E.A. PIER,
High-resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra
Catalog I and II
Varian Associates. California: Palo Alto (1963)

(3) G.A. BURREL, J.W. ROBERTSON,
J. Amer. chem. Soc. 37 (1915) 2482

(4) F.D. CHATTAWAY, R.R. BAXTER,
J. chem. Soc. (London) 103 (1913) 1986

(5) L. CLAISEN, R. MEYER,
Ber. dtsch. chem. Ges. 35 (1902) 583

(6) J.N. COLLIE, Liebig's Ann. Chem. 226 (1884) 298

(7) M. CONRAD, C. BRÜCKNER,
Ber. dtsch. chem. Ges. 24 (1891) 2993

(8) M. CONRAD, W. EPSTEIN,
Ber. dtsch. chem. Ges. 20 (1887) 3052

(9) T. CURTIUS, J. prakt. Chem. 38 (1888) 396

(10) B.B. DEY, H. DALAL,
J. chem. Soc. (London) 123 (1923) 3384

(11) B.B. DEY, K.K. ROW,
J. chem. Soc. (London) 125 (1924) 554

(12) J.V. DUBSKY, Ber. dtsch. chem. Ges. 52 (1919) 225

(13) C. DUISBERG, Liebig's Ann. Chem. 213 (1882) 171

(14) U. ENGELHARDT, Diplomarbeit Freiburg/Brsg. 1961

(15) U. ENGELHARDT, Dissertation Freiburg/Brsg. 1964

(16) U. ENGELHARDT, J. JANDER,
Fortschritte d. chem. Forschung 5 (1966) 663

(17) J.H. FELLMAN, S.H. WILEN, C.A. VAN DER WERF,
J. org. Chemistry 21 (1956) 713

(18) J. FENNER, Diplomarbeit FU Berlin 1968

(19) H. FINKELSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 43 (1910) 1528

(20) E.C. FRANKLIN, „Nitrogen System of Compounds"
Reinhold Publishing Corporation, New York (1935)

(21) M. FREUND, Ber. dtsch. chem. Ges. 17 (1884) 133

(22) J.W.E. GLATTFELD, D. MACMILLAN,
J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 898

(23) GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM,
Handbuch der Anorg. Chem. V, II (1914) 81

(24) J. JANDER, E. SCHMID,
Z. anorg. allg. Chem. 292 (1957) 178

(25) J. JANDER, U. ENGELHARDT,
Z. anorg. allg. Chem. 339 (1965) 225

(26) J. JANDER, U. ENGELHARDT,
Z. anorg. allg. Chem. 341 (1965) 146

(27) J. JANDER, L. BAYERSDORFER, K. HÖHNE,
Z. anorg. allg. Chem. 357 (1968) 215

(28) A. JART,
Acta Polytech. Scand., Chem. Met. Ser. No 42 (1965)

(29) H. LUX, Praktikum der quantitativen Analyse
Verlag von J.F. Bergmann (1959)

(30) R.K. MCALPINE, J. Amer. chem. Soc. 74 (1952) 725

(31) R.E. MCARTHUR, J.H. SIMONS,
Inorganic Synthesis Vol. III (1950) 37

(32) A. MICHAELIS, Liebig's Ann. Chem. 366 (1909) 324

(33) S.S. MINOVICI, Ber. dtsch. chem. Ges. 29 (1896) 2097

(34) I.E. MUSKAT, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 2449

(35) A.A. PETROV, J. allg. Chem. (Russ.) 4 (1934) 1458
(Chem. Abstr. 29 (1935) 3651)

(36) H. PRECHT, Ber. dtsch. chem. Ges. 11 (1878) 1193

(37) W. RENZ, Dissertation TH München 1965

(38) W. SCHÖNIGER, Z. analyt. Chem. 181 (1961) 28

(39) I. SCHURMAN, W.C. FERNELIUS,
J. Amer. chem. Soc. 52 (1930) 2425

(40) J. SEIDEL, J. prakt. Chem. (II) 59 (1899) 105

(41) H. SMITH, Organic Reactions in Liquid Ammonia,
Fr. Vieweg Verlag Braunschweig 1963

(42) H. STAMMREICH, Y. TAVARES, D. BASSI
Spectrochimica Acta 17 (1961) 661

(43) H.R. STRAIN, Dissertation Stanford Univ. 1927

(44) H.R. STRAIN, J. Amer. chem. Soc. 49 (1927) 1559

(45) H.R. STRAIN, J. Amer. chem. Soc. 50 (1928) 2218

(46) H.R. STRAIN, J. Amer. chem. Soc. 51 (1929) 269

(47) H.R. STRAIN, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 1221

(48) G. STRUSS, Dissertation Rostock 1907

(49) H. SUHR, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in
der organischen Chemie, Springer Verlag 1965

(50) F. TIEMANN, L. FRIEDLÄNDER,
Ber. dtsch. chem. Ges. 14 (1881) 1967

(51) T.H. VAUGHN, J.A. NIEUWLAND,
J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 787

(52) T.H. VAUGHN, J.A. NIEUWLAND,
J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 2150

(53) T.H. VAUGHN, J.A. NIEUWLAND,
J. chem. Soc. (London) 1933, 741

(54) T.H. VAUGHN, J.A. NIEUWLAND,
J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 1207

(55) R.C. WEAST,
Handbook of Chemistry and Physics, 48th Edition
The Chemical Rubber Co. 1967-1968

(56) M. WEIZMANN, J. EDLITZ,
Bull. Soc. Chim. de France (4) 53 (1933) 1495

(57) F.M. WIENINGER,
Wochenschrift f. Brauerei 53 (1936) 251

(58) C. WILLGERODT, J. prakt. Chem. (II) 37 (1888) 446

(59) R. WILLSTÄTTER. Ber. dtsch. chem. Ges. 35 (1902) 1374

(60) B. WURZSCHMITT, Chemiker Zeitschrift 27 (1950) 356

(61) B. WURZSCHMITT, W. ZIMMERMANN,
Fortschritte d. chem. Forschung 1 (1950) 485

(62) B. WURZSCHMITT, Mikrochemie Bd. XXXVI und XXXVII
(1951) 769

(63) N. ZELINSKY, G. STADNIKOW,
Ber. dtsch. chem. Ges. 39 (1906) 1722

(64) N. ZELINSKY, G. STADNIKOW,
Ber. dtsch. chem. Ges. 41 (1908) 2063

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 1968 bis März 1970 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. Jander angefertigt.

Herrn Professor Dr. J. Jander danke ich für die Überlassung des Themas und die vielen Diskussionen.

Lebenslauf

Als vierter Sohn des Arztes Dr. med. Gerhard Fenner und dessen Ehefrau Herta, geborene Steineck, wurde ich, Jürgen Klaus Horst Fenner, am 17. Juni 1943 in Berlin geboren.

Ich wurde Ostern 1949 in Jeinsen, Kreis Springe (Hannover) eingeschult. Nach Besuchen der Volksschule in der Kestnerstraße in Hannover, der Westschule in Berlin-Schlachtensee und der Riemeisterschule in Berlin-Zehlendorf kam ich Ostern 1955 auf die Malwida-von-Meysenbug-Schule, Oberschule wissenschaftlichen Zweiges (neusprachliches Gymnasium), in Berlin-Nikolassee, an der ich im März 1962 die Reifeprüfung ablegte.

Vom Sommersemester 1962 bis zum Wintersemester 1967/68 studierte ich an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin Chemie. Am 18. Januar 1968 erwarb ich in diesem Fach das Diplom.

In der Zeit vom 1. Juni 1967 bis zum 31. Januar 1968 war ich an der Freien Universität Berlin als studentische Hilfskraft und vom 1. Februar 1968 bis zum 30. April 1968 als wissenschaftlicher Hilfsassistent tätig. Seit dem 1. Mai 1968 bin ich Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin.

Seit dem 25. Juli 1968 bin ich verheiratet.